



**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS**

CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE MONOCRISTALES EN VOLUMEN DE CdTe DOPADOS CON BI

MEMORIA PRESENTADA POR:

EDGARDO SAUCEDO SILVA

**PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS
POR LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

MADRID, 2007.

ÍNDICE

Capítulo 1 – Introducción	1
--	----------

Capítulo 2 – Aspectos Generales y Aplicaciones del CdTe.....	5
---	----------

2.1. Propiedades del CdTe.....	5
2.1.1. Estructura cristalina.....	5
2.1.2. Diagrama de fases.....	9
2.1.3. Propiedades electrónicas y de transporte de cargas.....	13
2.1.4. Otras propiedades de interés relacionadas con el crecimiento.....	16
2.2. Estado del arte en CdTe.....	19
2.2.1. Crecimiento de cristales de CdTe.....	19
2.2.1.1. Método de Bridgman.....	19
2.2.1.2. Travelling Heater Method (THM).....	21
2.2.1.3. Método de Markov.....	22
2.2.2. CdTe semiaislante.....	24
2.2.2.1. CdTe sin dopar.....	24
2.2.2.2. Dopado con donores superficiales.....	25
2.2.2.3. Dopado con donores profundos.....	25
2.2.2.4. Modelos de compensación para el CdTe.....	26
2.3. Aplicaciones del CdTe.....	28
2.3.1. CdTe como detector de radiaciones X y gamma.....	28
2.3.2. CdTe como sustrato para dispositivos en el IR.....	30
2.3.3. Celdas solares basadas en CdTe.....	32
2.3.4. CdTe como material fotorrefractivo.....	34
2.4. Bibliografía.....	37

Capítulo 3 – Aspectos teóricos.....	41
--	-----------

3.1. Fundamentos del crecimiento a partir de la fase vapor.....	42
3.1.1. Supersaturación y sobrecalentamiento.....	45
3.1.2. Nucleación.....	47
3.1.2.1. La estabilidad de pequeños núcleos: el punto de vista clásico.....	47
3.1.2.2. La energía de formación de núcleos: el punto de vista atomístico.....	49
3.1.2.3. La velocidad de nucleación.....	52
3.1.3. Desarrollo de las superficies del cristal.....	54
3.1.4. Fenómenos de transporte en el crecimiento de cristales.....	55
3.1.4.1. Fenómenos de transferencia de calor.....	55

3.1.4.2. Transferencia de momento en el sistema.....	59
3.1.4.3. Transferencia de masa en el sistema.....	60
3.1.5. Generación de defectos durante el crecimiento en fase vapor.....	63
3.1.5.1. Propagación de defectos desde el germen.....	63
3.1.5.2. Formación de dislocaciones y fronteras de granos.....	64
3.2. Fundamentos del crecimiento de CdTe por el método de Bridgman.....	65
3.2.1. Efectos sobre el crecimiento causados por el estado del fundido.....	65
3.2.1.1. El estado del fundido en CdTe.....	65
3.2.1.2 Las relaciones entre el sobrecalentamiento-sobreenfriamiento.....	67
3.2.1.3. Nucleación espontánea y uso de germen orientado.....	69
3.2.2. Estimación de los parámetros más importantes para el crecimiento.....	71
3.2.2.1. El gradiente de temperatura axial.....	72
3.2.2.2. La velocidad de crecimiento.....	75
3.2.2.3. El sobreenfriamiento constitucional.....	77
3.2.3. Defectos estructurales y calidad cristalina.....	80
3.2.3.1. Defectos puntuales en CdTe.....	80
3.2.3.2. Defectos lineales: dislocaciones.....	81
3.2.3.3. Defectos bidimensionales: formación de sub-granos y maclas.....	83
3.2.3.4. Defectos tridimensionales: precipitados e inclusiones en CdTe.....	86
3.3. Teoría de compensación eléctrica en CdTe.....	88
3.4. Bibliografía.....	94

Capítulo 4 – Técnicas Experimentales.....97

4.1. Técnicas de preparación de cristales de CdTe.....	98
4.1.1. Método de Bridgman con sobrecalentamiento (BSH).....	98
4.1.1.1. Preparación de las ampollas para síntesis y crecimiento.....	99
4.1.1.2. Síntesis de CdTe.....	101
4.1.1.3. Crecimiento de CdTe por el método BSH.....	103
4.1.2. Método de Markov.....	105
4.1.2.1. Preparación de ampollas para síntesis y crecimiento.....	106
4.1.2.2. Síntesis de CdTe.....	107
4.1.2.3. Crecimiento de CdTe por el método de Markov.....	107
4.2. Preparación de muestras de CdTe.....	110
4.2.1. Corte, desbastado y pulido mecánico de las muestras.....	110
4.2.2. Revelado de defectos sobre la superficie de CdTe.....	112
4.2.3. Deposición de contactos metálicos.....	114
4.2.3.1. Deposición de oro con máscaras.....	114
4.2.3.2. Deposición de oro mediante fotolitografía.....	115
4.3. Técnicas de caracterización.....	118
4.3.1. Técnicas de caracterización composicional.....	118

4.3.1.1. ICP-MS.....	119
4.3.1.2. EDX.....	120
4.3.2. Técnicas de caracterización estructural y óptica.....	121
4.3.2.1. Microscopía óptica.....	121
4.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido.....	121
4.3.2.3. Diagramas de Laue.....	122
4.3.2.4. Difracción de rayos X en monocristal.....	122
4.3.2.5. Difracción de rayos X en polvo.....	123
4.3.2.6. Espectroscopia Raman.....	125
4.3.2.7. Absorción óptica.....	128
4.3.2.8. Espectrometría infrarroja de transmisión.....	130
4.3.2.9. Fotoluminiscencia.....	133
4.3.3. Técnicas de caracterización eléctrica.....	139
4.3.3.1. Característica I-V.....	139
4.3.3.2. Contactless Resistivity Mapping (CoReMa).....	139
4.3.4. Técnicas fotoconductoras.....	144
4.3.4.1. Dependencia de la fotoconductividad con la longitud de onda.....	144
4.3.4.2. Extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo.....	146
4.3.4.3. Fotoconductividad en función del campo eléctrico aplicado.....	147
4.3.5. Técnicas para la determinación de niveles en el band-gap.....	150
4.3.5.1. Photo Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS).....	150
4.3.5.2. Thermoelectric Effect Spectroscopy (TEES).....	152
4.4. Resumen de las técnicas de caracterización.....	156
4.5. Bibliografía.....	158

Capítulo 5 – Resultados experimentales del crecimiento de cristales de CdTe por los métodos de Markov y de Bridgman con sobrecalentamiento (BSH).....161

5.1. Preparación de cristales de CdTe a partir del vapor por la técnica Markov.....	162
5.1.1. Modelado teórico del sistema Markov.....	162
5.1.1.1. Estudio de la transferencia de calor en el sistema.....	162
5.1.1.2. Estudio de la transferencia de momento en el sistema.....	169
5.1.1.3. Estudio de la transferencia de masa en el sistema.....	170
5.1.2. Crecimiento y caracterización de cristales.....	173
5.1.2.1. Caracterización estructural.....	173
5.1.2.2. Calidad cristalina.....	180
5.2. Preparación de cristales de CdTe a partir del fundido por el método BSH.....	183
5.2.1. Procesos térmicos involucrados.....	184
5.2.2. Estructura de granos y revelado de defectos.....	187
5.2.2.1. Estructura de granos.....	187
5.2.2.2. Revelado de defectos por ataque químico.....	192

5.2.3. Estudio de la calidad cristalina.....	197
5.2.3.1. Diagramas de Laue.....	197
5.2.3.2. Difracción de rayos X: curvas de giro.....	200
5.2.4. Evaluación de la concentración de precipitados de Te.....	203
5.3. Conclusiones.....	209
5.4. Bibliografía.....	213
Capítulo 6 – Estudio de los cristales de CdTe dopados con Bi.....	215
6.1. Estudio del dopado de CdTe con metales pesados (Hg, Tl, Pb y Bi).....	217
6.1.1. Consideraciones estructurales y distribución de dopantes.....	219
6.1.2. Fotoluminiscencia a bajas temperaturas.....	222
6.1.3. Características I-V: determinación de la resistividad eléctrica.....	227
6.1.4. Conclusiones.....	228
6.2. Estudio del dopado de CdTe con Bi.....	229
6.2.1. Caracterización estructural y calidad cristalina del CdTe:Bi.....	229
6.2.1.1. Estructura de granos, figuras de ataque y calidad cristalina.....	229
6.2.1.2. Espectroscopía Raman.....	236
6.2.1.3. Difracción de rayos X en polvo con luz sincrotrón.....	240
6.2.1.4. Estudio composicional mediante ICP-MS.....	246
6.2.2. Caracterización óptica.....	249
6.2.2.1. Fotoluminiscencia a bajas temperaturas.....	249
6.2.2.2. Absorción óptica.....	268
6.2.3. Caracterización eléctrica.....	271
6.2.3.1. Características I-V.....	271
6.2.3.2. Contactless resistivity mappings (CoReMa).....	273
6.2.4. Propiedades fotoconductoras.....	277
6.2.4.1. Dependencia de la fotoconductividad con la longitud de onda.....	277
6.2.4.2. Extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo.....	282
6.2.4.3. Fotoconductividad en función del campo eléctrico aplicado.....	285
6.2.5. Estudio de niveles de energía en el band-gap.....	288
6.2.5.1. Photoinduced current transient spectroscopy (PICTS).....	288
6.2.5.2. Thermoelectric effect spectroscopy.....	292
6.3. Estructura de defectos del CdTe:Bi.....	297
6.4. Conclusiones.....	306
6.5. Bibliografía.....	309
Capítulo 7 – Conclusiones Generales.....	315
Apéndice 1 – Principios básicos de operación de un detector.....	319

Apéndice 2 – Propiedades fundamentales de un semiconductor.....	323
Apéndice 3 – Prop. físicas de semiconductores usados como detector.....	335
Apéndice 4 – Fichas de seguridad.....	337
Apéndice 5 – Resumen de emisiones de fotoluminiscencia.....	341
Apéndice 6 – Centros profundos en CdTe.....	345

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

En la memoria que se presenta a continuación, se recogen los resultados experimentales más importantes obtenidos durante el desarrollo de la Tesis de Doctorado realizada en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Universidad Autónoma de Madrid, trabajando en el tema de PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CRISTALES DE CdTe DOPADOS CON Bi.

El CdTe presenta aplicaciones tecnológicas muy importantes entre las que cabe destacar: como detector de radiación X y gamma para trabajar a temperatura ambiente; como material fotorrefractivo; en aplicaciones como sustrato para el crecimiento del ternario HgCdTe utilizado en detección de radiación infrarroja y fotovoltaicas. Si bien el material ha sido estudiado desde los años sesenta, su desarrollo es significativamente menor que para otros semiconductores como el Si, Ge, GaAs o InP.

Dentro de este contexto, la presente tesis se ha enfocado en intentar resolver y comprender aspectos fundamentales sobre el CdTe que aún están sin explorar. En particular, la **obtención de cristales de alta calidad libres de precipitados de Te** significaría un salto cuantitativo en su desarrollo. Nosotros proponemos en este trabajo dos modificaciones realizadas a métodos clásicos de crecimiento, el método de Markov y el de Bridgman, aportando nuevas ideas para mejorar de la calidad cristalina del CdTe.

En particular en cuanto a la técnica Bridgman, se propone la **introducción de una etapa de sobrecalentamiento del fundido previo al crecimiento, con el**

objetivo de destruir los agregados de Te presentes en el material. En este sentido se pretende evitar la formación de precipitados de este elemento, que deterioran en gran medida las propiedades ópticas y eléctricas del CdTe. Para ello, se estudia el efecto de diferentes tratamientos de sobrecalentamiento en las propiedades estructurales, en la calidad cristalina y por supuesto en la formación de precipitados de Te, mediante diferentes técnicas de caracterización. Esta parte del trabajo experimental se ha llevado a cabo en colaboración con el Prof. Dr. Peter Rudolph del Institut für Kristallzüchtung (Instituto de Crecimiento de Cristales) de Berlín, Alemania.

Además, se han preparado cristales en fase vapor por el método de Markov. En este sentido se ha estudiado la **incorporación de un elemento protector entre la cámara de crecimiento y el sistema calefactor con el objetivo de modificar el gradiente de temperatura** en dicha zona. La generación de inestabilidades morfológicas durante el crecimiento en fase vapor, es uno de los problemas más importantes que deteriora la calidad de los cristales preparados por este grupo de técnicas. Cambiando el elemento protector entre alúmina y grafito, se consigue cambiar los gradientes de temperatura dentro de la cámara de crecimiento sin modificar significativamente la sobresaturación del sistema. De esta forma se han identificado y relacionado las inestabilidades morfológicas con los distintos regímenes, intentando comprender su origen y la forma de evitar su generación. Todo este trabajo experimental se ha llevado a cabo en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Universidad Autónoma de Madrid.

Otro aspecto fundamental estudiado en este trabajo, es la **obtención de cristales semi-aislantes con propiedades óptimas de transporte de cargas.** El control de la resistividad del CdTe es una tarea por demás difícil, y como se verá en el Capítulo 3 depende básicamente de la selección adecuada de un dopante con carácter donador de carga, para compensar exactamente los defectos e impurezas aceptoras presentes en el material. El aporte fundamental en este campo, ha sido proponer y estudiar por primera vez al Bi como dopante para obtener CdTe semi-aislante, que presenta muy alta fotosensibilidad y excelentes propiedades de transporte de cargas. En este sentido se ha realizado un estudio exhaustivo y profundo sobre los fenómenos de compensación eléctrica y las propiedades fotoconductoras del CdTe, y la influencia de los centros profundos en dichas propiedades, tema del que poco se sabe y que el CdTe dopado con Bi ha resultado ser un excelente material de estudio. A partir de las diferentes caracterizaciones se propone un modelo novedoso de la generación de un centro profundo donador de carga, con propiedades como trampa

de huecos, que explica rigurosamente todas las propiedades observadas en los cristales de CdTe:Bi. Para cumplir este objetivo, se ha colaborado muy estrechamente con el Dr. Andrea Zappettini del Instituto dei Materiali per l'Elettronica ed il Magnetismo de la Università degli Studi de Parma, Italia entre junio-julio y noviembre-diciembre de 2005; con el Dr. Michael Fiederle del Freiburger Materialforschungszentrum de la Albert-Ludwigs Universität Freiburg, Alemania entre abril-mayo de 2006 y con el Prof. Dr. Jan Franc del Fyzikální ústav UK (Instituto de Física), Universita Karlova v Praze, República Checa entre setiembre-noviembre de 2006.

La siguiente memoria se desarrolla en siete capítulos, de los cuales el primero es esta breve introducción. En el Capítulo 2 que lleva por título: Aspectos Generales y Aplicaciones del CdTe, se realiza una revisión bibliográfica del estado del arte del CdTe en cuanto al crecimiento de cristales y su caracterización, se compendian sus propiedades físicas y químicas más importantes y se detallan sus aplicaciones tecnológicas más sobresalientes. El Capítulo 3 se divide en dos partes: la primera que trata sobre la teoría de crecimiento de cristales enfocada principalmente a los métodos de crecimiento a partir del fundido y del vapor y una segunda parte, donde se revisan los aspectos fundamentales de la física del estado sólido concernientes a los fenómenos de compensación eléctrica en semiconductores, extensamente utilizado luego en los Capítulos siguientes.

En el Capítulo 4 se exponen los aspectos más generales de todas las técnicas de crecimiento de cristales y caracterización utilizadas en la Tesis, desarrollando cuando corresponda la teoría empleada posteriormente para su aplicación. En el Capítulo 5 se presentan los resultados experimentales más relevantes obtenidos en cuanto a la preparación de cristales de CdTe de alta calidad cristalina y su caracterización estructural, por las dos técnicas previamente descritas: Bridgman con una etapa de sobrecalentamiento del fundido y Markov con la incorporación de un protector entre la cámara de crecimiento y el elemento calefactor.

En el capítulo 6 se lleva a cabo un primer estudio fundamental del dopado de CdTe con cuatro metales pesados: Hg, Tl, Pb y Bi. A partir de estos resultados se selecciona al Bi como el dopante más interesante para el CdTe. Posteriormente se estudia exhaustivamente el sistema CdTe:Bi en un rango de concentraciones del dopante entre 10^{16} - 10^{19} át./cm³, en cuanto a sus propiedades eléctricas, ópticas, fotoconductoras y de transporte de cargas, combinando una extensa variedad de técnicas de caracterización para proponer un modelo de compensación eléctrica y de

fotoconducción, basado en el desarrollo de un modelo de niveles de defectos para el material .

Las conclusiones más importantes y significativas de este trabajo se expondrán en el Capítulo 7, destacando los resultados científicamente más relevantes y novedosos, terminando con una propuesta de trabajo de futuro en las áreas que considero, tienen un enorme campo abierto para la investigación en un material tecnológicamente tan importante, como el CdTe.

Para finalizar se presentarán 6 Apéndices. En los primeros tres, se recogen los principios básicos de operación de un detector de radiación X y gamma, una descripción de las propiedades fundamentales que debe tener un semiconductor para su aplicación en detección y los valores de dichas propiedades para algunos semiconductores. En el Apéndice 4 se presentan las fichas de seguridad de las sustancias utilizadas durante la Tesis, en el Apéndice 5 un resumen de las emisiones más importantes de fotoluminiscencia en CdTe y finalmente en el Apéndice 6 una revisión sobre los centros profundos en el material.

CAPITULO 2

ASPECTOS GENERALES Y APLICACIONES DEL CdTe

En el segundo capítulo de esta memoria se presentan en primer lugar las propiedades físicas y químicas más relevantes del CdTe, que son importantes tener en cuenta para el desarrollo de los capítulos posteriores, tales como su estructura, diagrama de fases, propiedades electrónicas, etc. En segundo lugar se realiza una revisión bibliográfica del estado del arte para CdTe, centrada en la preparación de cristales y en la obtención de material semiaislante. Finalmente se revisan las aplicaciones más importantes del material y su conexión con los objetivos de la tesis.

2.1. Propiedades del CdTe

2.1.1. Estructura cristalina

El telururo de cadmio (CdTe) es uno de los semiconductores más importantes de la familia IIB-VIA debido al gran número de aplicaciones tecnológicas que tiene. En condiciones normales de presión y temperatura presenta una estructura tipo zinc-blenda (grupo espacial $(F\bar{4}3m - T_d)$) como se observa en la Figura 2.1 [1], que sometida a altas presiones evoluciona a una estructura tipo cloruro de sodio. Además, existen evidencias que el CdTe puede adoptar estructura hexagonal cuando se obtienen cristales del tamaño de micrómetros o menores [2]. En cualquier caso, en las condiciones utilizadas en todos los experimentos tanto de crecimiento como de

caracterización durante esta Tesis, la estructura tipo zinc-blenda no sólo es la más importante, sino la única presente.

Una de las características más notables del CdTe es que presenta una estructura muy abierta con tres tipos diferentes de posiciones intersticiales como puede observarse en la propia Figura 2.1. La primera es una posición intersticial tetraédrica rodeada de aniones, la segunda es también tetraédrica rodeada de cationes, y finalmente la tercera es una posición octaédrica rodeada de 3 aniones y 3 cationes. Esta característica propia del material hace que fácilmente acomode impurezas en dichas posiciones que como veremos más adelante, tienen un papel importante en sus propiedades eléctricas pues influyen en los procesos de dopado, que son decisivos para obtener al semiconductor tanto con conductividad tipo p o tipo n dependiendo de la aplicación final, u obtener material semiaislante. A modo de ejemplo, en la Tabla 2.1 se resumen la energía de formación y el nivel de energía que caracterizan a impurezas intrínsecas (Te_i , Cd_i) y extrínsecas (Cu_i , Na_i) en las dos diferentes posiciones tetraédricas del CdTe [3,4]. Cabe destacar que el Cu y el Na son dos impurezas eléctricamente activas presentes generalmente en el CdTe.

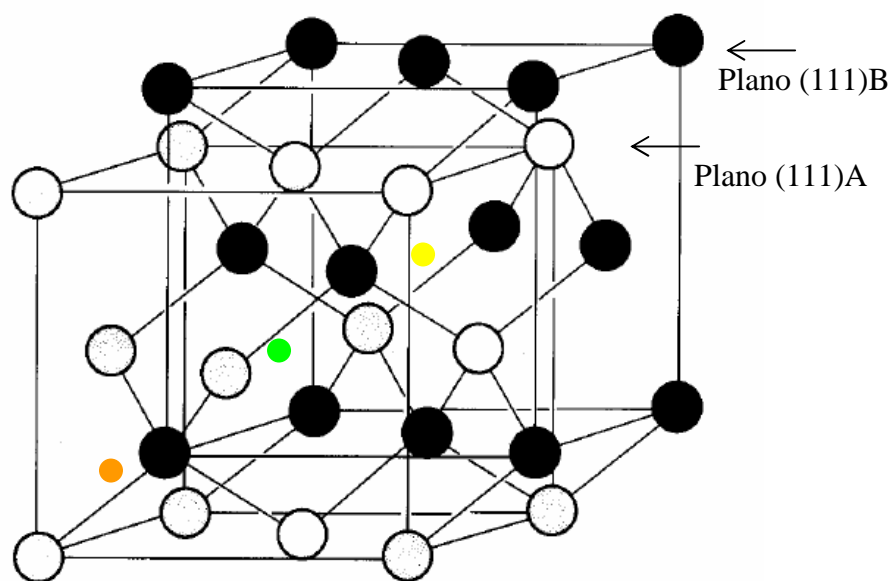


Figura 2.1. Estructura tipo zinc blenda del CdTe (en negro átomos de Te y en blanco átomos de Cd), donde se marcan las posibles posiciones intersticiales: en verde una impureza en posición intersticial tetraédrica rodeada de aniones, en naranja una impureza en posición intersticial tetraédrica rodeada de cationes y en amarillo una posición octaédrica.

Defecto	Energía de Formación (eV)	Energía del nivel (eV)
Cd_i^a	2.26	E _v +1.15
Cd_i^c	2.04	E _v +0.93
Te_i^a	3.52	E _v +0.48
Te_i^c	3.41	E _v +0.64
Cu_i^a	2.14	E _c +0.01
Cu_i^c	2.24	E _c -0.38
Na_i^a	0.60	E _c -0.01
Na_i^c	0.45	E _c -0.01

Tabla 2.1. Energía de formación y posición del nivel de energía introducido para defectos intrínsecos y extrínsecos en los posibles sitios intersticiales tetraédricos en CdTe. En la nomenclatura utilizada el subíndice **i** significa intersticial, y los superíndices **a** y **c** significan que la impureza está rodeada de aniones ó de cationes respectivamente [3,4].

Como puede observarse, la energía de formación del defecto intrínseco Cd_i ya sea tanto rodeado de aniones (Cd_i^a), como de cationes (Cd_i^c) es significativamente menor que la de su homólogo Te_i, indicando que este último difícilmente se formará en nuestras condiciones. En cuanto a los defectos extrínsecos dado que el Na es una impureza normal en CdTe, la baja energía de formación de sus defectos intersticiales indica que probablemente esta impureza se ubique fácilmente en dichas posiciones. Una discusión más detallada sobre la formación y distribución de diferentes impurezas ya sea en posiciones intersticiales o como sustitutos del Cd y el Te se encuentra en las referencias [3] y [4], y si bien no se profundizará más en el tema, cuando se discuta el dopado con Bi se tendrán en cuenta las consideraciones necesarias y se abordará nuevamente este problema.

Continuando con las propiedades estructurales de más interés del material, en la Figura 2.2 se presenta la evolución del parámetro de red en función de la temperatura, para CdTe con conductividad tipo p y tipo n [5] y a partir de allí se puede determinar un coeficiente térmico de expansión dado por la ecuación 2.1 [1] (para CdTe tipo p), donde T está en K:

$$\alpha[10^{-6} K^{-1}] = 4.932 \bullet 10^{-6} + 1.165 \bullet 10^{-9} T + 1.428 \bullet 10^{-12} T^2 \quad \text{Ec. 2.1}$$

La diferencia en el parámetro de red entre ambas conductividades, ha sido explicada en términos de la formación de vacantes de Cd. El material tipo p tiene una gran cantidad de vacantes catiónicas, por lo que a temperaturas mayores a 80 K se produce una contracción de la red debido a la ausencia de átomos de Cd en la misma. Para el material tipo n, la red se encuentra totalmente relajada lo que explica que el parámetro de red sea mayor en este caso.

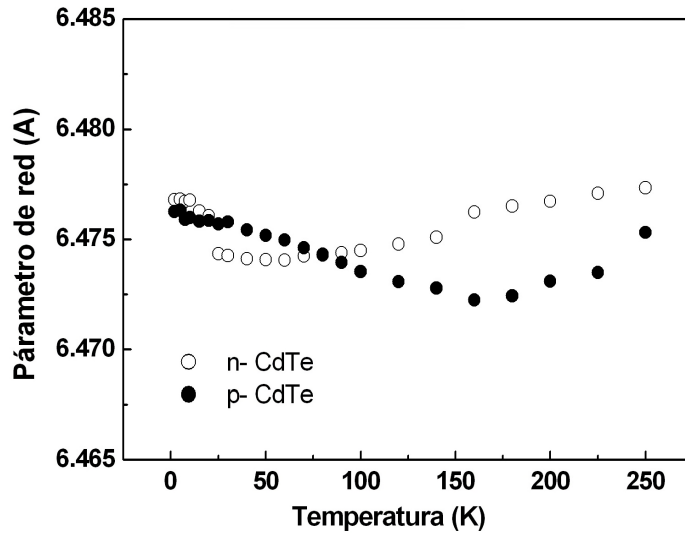


Figura 2.2. Evolución del parámetro de red con la temperatura para CdTe con conductividad tipo p y tipo n, determinado por difracción de neutrones utilizando la reflexión (111) [5].

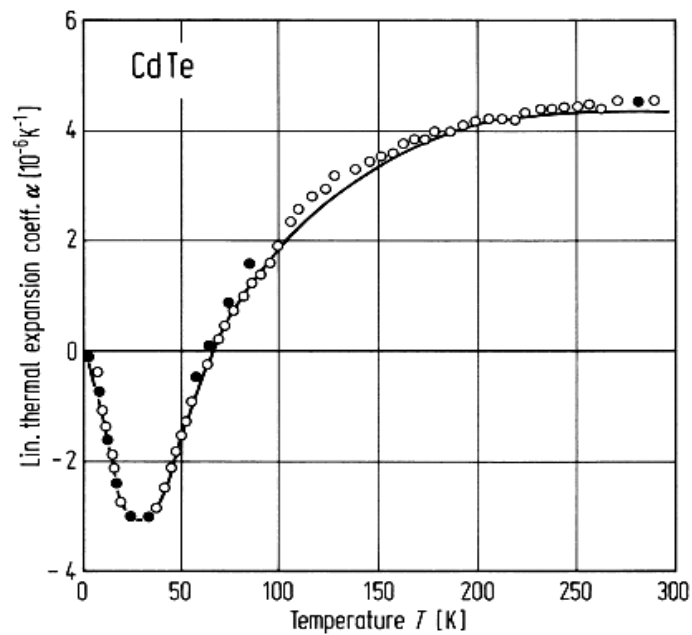


Figura 2.3. Coeficiente de expansión térmica del CdTe (entre 4 K a 300 K) [1].

Otras de las generalidades importantes del CdTe es que debido a que no presenta centro de inversión, el plano (111) tiene polaridad, existiendo un plano (111)A formado únicamente por átomos de Cd y un plano (111)B formado por átomos de Te. Como se ha indicado anteriormente, en la Figura 2.1 se señalan ambos planos cuya importancia radica en que a la hora de elegir un ataque químico sobre la superficie (111) del CdTe, tendremos que tener en cuenta la polaridad de la superficie sobre la cual se realiza dicho ataque. Finalmente, hay que añadir que el CdTe se exfolia preferentemente en el plano (110), que contiene igual número de átomos de Cd que de Te.

2.1.2. Diagrama de fases

El conocimiento de la relación entre las fases para un material es absolutamente necesario para entender los resultados del crecimiento de cristales por los métodos de fusión. En particular, el método de Bridgman aplicado al CdTe requiere un preciso conocimiento de las regiones de existencia de las fases líquido y sólido así como también la transición fundido-vapor, todo esto con respecto a la temperatura, composición y presión del sistema. Las relaciones entre estas variables son generalmente representadas como proyecciones del diagrama de fases, especialmente las proyecciones temperatura versus composición (T-x), presión versus temperatura (p-T) y presión versus composición (p-x) [6]. En la Figura 2.4 se presentan dichas proyecciones, donde se determina que el punto de fusión del CdTe es de $(1092 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Debido a las condiciones generales del crecimiento Bridgman, podemos considerar que el proceso ocurre a presión aproximadamente constante, por lo que tanto la proyección (p-T) como la (p-x) no aportan información significativa en este caso. Por otro lado, la proyección (T-x) sí resulta fundamental para interpretar los parámetros que determinan el proceso de crecimiento Bridgman, como se explicará más adelante. En la Figura 2.5 dada su importancia, se observa en detalle una representación más reciente de esta proyección [7]. Nótese como para composiciones cercanas a la estequiométrica, el diagrama presenta una forma típica afilada que indica una fuerte interacción entre los componentes, que es consecuencia del carácter predominantemente iónico del enlace Cd-Te.

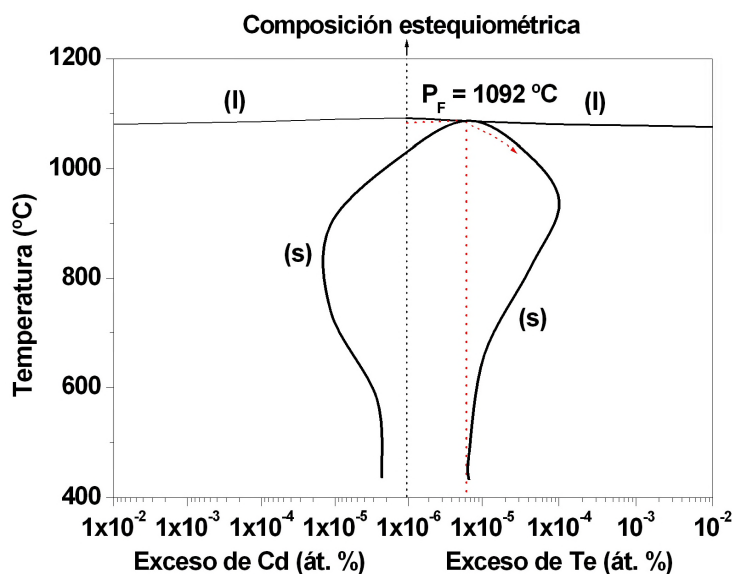


Figura 2.5. Detalle de la proyección (T-x) del diagrama de fases del CdTe en la zona de composiciones cercana a la estequiométrica [7]. Destaca el punto de fusión (P_F) del CdTe igual a 1092 °C. En la figura (l) son las líneas del líquido y (s) las del sólido.

Para los compuestos semiconductores, y en especial para el caso que nos ocupa (CdTe), las desviaciones en la estequiometría durante los procesos de crecimiento de cristales tienen una enorme influencia en las propiedades ópticas y eléctricas del material. Es decir, condiciones no estequiométricas de crecimiento causan la condensación de defectos puntuales durante el proceso de enfriamiento (vacantes, intersticiales, antisitios), debido a la disminución retrógrada de la pendiente de la línea sólido-líquido (ver Figura 2.5).

Debemos aclarar un poco más este punto dada la importancia del mismo. Obsérvese en la Figura 2.5 un caso hipotético de un fundido estequiométrico enfriándose (línea roja punteada). Al alcanzar el punto de fusión congruente del CdTe (1092 °C), el sólido está enriquecido en 6×10^{-6} át.% de Te ($\sim 10^{15}$ át./cm³) induciendo a la formación de vacantes de Cd (V_{Cd}) que precisamente son el defecto intrínseco mayoritario [6]. Si continuamos con el proceso de enfriamiento (indicado por la flecha roja en la Figura), vemos que debido al carácter retrógrado de la pendiente de la línea sólido-líquido, el sólido se enriquece continuamente en Te. Por lo tanto, las desviaciones en la estequiometría se hacen cada vez más importantes, y como consecuencia, el componente en exceso precipitará deteriorando considerablemente la calidad cristalina.

Por lo tanto, el control de la composición del cristal durante el proceso de cristalización es extremadamente importante para poder optimizar tanto las

propiedades físicas como estructurales del mismo. Esta es una de las mayores dificultades en el crecimiento de CdTe a partir del fundido debido a la diferencia entre las presiones de vapor del Cd y el Te (Figura 2.6), siendo la presión de Cd en torno a un orden de magnitud mayor en referencia a la presión parcial de Te.

Otro problema asociado a la desviación en la estequiometría, es que conduce a una disminución en la temperatura de fusión del material. Por lo tanto, en condiciones estándar de crecimiento de CdTe a partir del método de Bridgman, es decir sin control de la estequiometría, el enriquecimiento continuo del fundido en Te (ver nuevamente la línea roja en la Figura 2.5, como el exceso de Te puede llegar hasta 10^{-4} át.%) conduce a una disminución equivalente en el punto de fusión, que puede llegar hasta valores de 1077 °C [8].

Debido a la divergencia entre las curvas del líquido y el sólido en el máximo punto de fusión, la composición del cristal bajo condiciones de equilibrio con un fundido estequiométrico, siempre tiene un ligero exceso de Te de aproximadamente 10^{15} - 10^{16} át./cm³ y como se comentara anteriormente, este fenómeno es muy importante debido a que las propiedades semiconductoras y estructurales del CdTe son muy sensibles a estos cambios en la estequiometría [6]. De Nobel [9], propuso que los defectos mayoritarios en la zona rica en Te del diagrama de fases son las vacantes de Cd con una sola carga (V_{Cd}^-), y en la región rica en Cd el propio elemento intersticial con una sola carga (Cd_i^+), aunque posteriormente se ha descubierto que la conductividad es controlada por un defecto nativo doblemente cargado para temperaturas mayores a 763 K [10] (Cd_i^{++}).

Esta estructura de defectos será tomada en cuenta en capítulos posteriores cuando intentemos explicar las propiedades ópticas y eléctricas del CdTe.

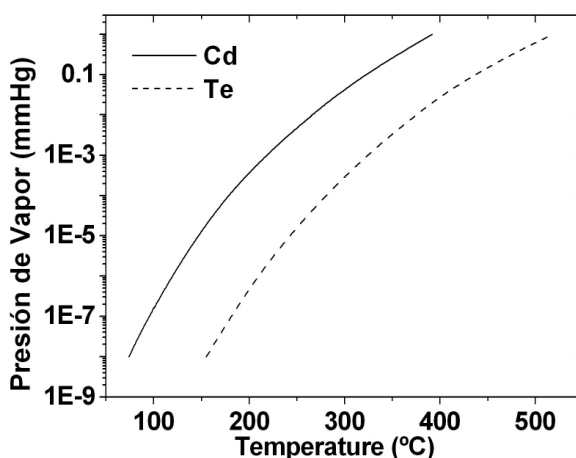


Figura 2.6. Presión de vapor del Cd y el Te para un rango de temperatura entre 100 °C a 500 °C.

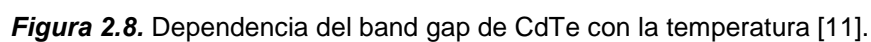
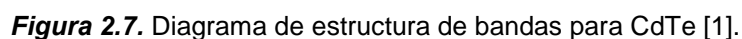
2.1.3. Propiedades electrónicas y de transporte de carga

En el presente apartado, se revisan brevemente las propiedades electrónicas y de transporte de carga del CdTe, dada la importancia que tienen para explicar las propiedades de los dispositivos construidos a partir de este material, tales como detectores de radiación X y gamma, celdas solares, etc.

A partir de la estructura de bandas del CdTe (Figura 2.7) [1], se observa que el mínimo en energía de la banda de conducción (Γ_6) coincide con el máximo de la banda de valencia (Γ_8) en el punto Γ , indicando que el CdTe presenta una transición de banda prohibida directa (a partir de ahora y por comodidad utilizaremos el término inglés band-gap en referencia al ancho de la banda prohibida). El valor más aceptado para el band-gap a 300 K es $E_g = 1.49$ eV. En la Figura 2.8 se muestra la evolución del band-gap del CdTe con la temperatura en el rango entre 4 K hasta 80 K [11]. Esta evolución puede describirse mediante la expresión de Manoogian-Wooley [12] (Ec. 2.2) y puede ser utilizada para determinar el valor del band-gap del CdTe hasta 300 K con un error de ± 1.5 meV:

$$E_g(T) = E_g(0) + UT^x + V\Theta \left[\coth\left(\frac{\Theta}{2T}\right) - 1 \right] \quad \text{Ec. 2.2}$$

El primer término es el valor de la banda prohibida a $T = 0$ K con un valor de $E_g(0) = 1.60657 \pm 0.0001$ eV, el segundo término refleja el efecto de la dilatación térmica de la red con $U = (-5.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$ eV/K y $x = 1.0 \pm 0.1$, y el tercer término está relacionado con las interacciones electrón-fonón con valores de $V = (-1.80 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$ eV/K y una temperatura de Debye $\Theta = 183 \pm 8$ K [11].



20

pesados (m_{hh}^*), y que evidentemente la longitud de difusión de electrones es para un material tipo p y la de huecos para un material tipo n). La longitud de difusión depende de la concentración de portadores y los valores que se presentan son promedios para una concentración de electrones o huecos en el rango entre 10^{15} - 10^{16} át./cm³ en el caso del material tipo n o tipo p respectivamente.

Propiedad	Electrones	Huecos
Masa Efectiva	$m_e^*/m_0 = 0.096 \pm 0.003$ [13]	$m_{lh}^*/m_0 = 0.12 \pm 0.01$ [14] $m_{hh}^*/m_0 = 0.84 \pm 0.02$ [14]
Long. Difusión (μm)	0.9-1.1 [15]	1.4-2.6 [15]

Tabla 2.2. Masas efectivas y longitudes de difusión de los portadores en CdTe.

Como veremos más adelante, la movilidad (μ) y el tiempo de vida (τ) de los portadores, y más concretamente su producto $\mu\tau$, es una figura de mérito a maximizar para un detector de radiación X y gamma. A mayor movilidad y tiempo de vida, la eficiencia de colección de carga y por lo tanto la resolución y sensibilidad de los detectores aumenta, mejorando la eficiencia de los mismos (ver Apéndice II, la definición de todos estos parámetros y su relación con el producto $\mu\tau$).

El método más aceptado para determinar el producto $\mu\tau$ es el método de Hetch [16], y en la tabla 2.3 se recogen algunos valores extraídos de la literatura para CdTe tanto para electrones ($\mu\tau_e$) como para huecos ($\mu\tau_h$).

$\mu\tau_e$	$\mu\tau_h$
2×10^{-3} [17]	1×10^{-4} [17]
9×10^{-4} [18]	---
2.9×10^{-3} [19]	2×10^{-4} [19]
8.3×10^{-4} [20]	7.5×10^{-5} [20]

Tabla 2.3. Algunos valores del producto movilidad por tiempo de vida media $\mu\tau$ extraídos de la literatura para el CdTe.

2.1.4. Otras propiedades de interés relacionadas con el crecimiento

En la Tabla 2.4 se presentan otras propiedades de interés del CdTe (mecánicas, térmicas, etc.), algunas de las cuales serán utilizadas en capítulos posteriores [8].

Parámetro (valor)	CdTe sólido	CdTe líquido
P_{vapor} sobre el punto de fusión congruente (MPa)	---	0.07
Entalpía de Fusión (J/g)	209	---
Entropía de Fusión ((J/g.K)	150	---
Calor Específico (J/g.K)	0.29	0.36
Grado de disociación (%)	---	5
Coef. Térmico de Expansión (1/K)	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Conductividad Térmica (W/cm.K)	0.01	0.02
Conductividad Eléctrica (1/Ω.cm)	85	105
Ionicidad (%)[*]	70	---
Critical Resolved Shear Stress (CRSS) (MPa)	0.2	---
Stacking Fault Energy (MJ/cm²)	10^{-3}	---

Tabla 2.4. Propiedades para CdTe sólido y líquido a la temperatura de fusión congruente (* a excepción de la ionicidad que es un parámetro intrínseco del enlace Cd-Te).

En CdTe el carácter iónico del enlace es mayoritario (70%), como consecuencia de la gran diferencia de electronegatividades de estos dos átomos

(electronegatividad de Pauli de 1.7 y 2.1 respectivamente para el Cd y el Te), excediendo valores de otros semiconductores II-VI como el ZnTe (60%) y ZnSe (58%) así como también compuestos III-V (GaAs: 30%). Esta contribución iónica es la diferencia más importante entre el CdTe y los otros semiconductores con estructura zinc-blenda, y explica en gran parte sus desfavorables propiedades mecánicas y termodinámicas.

Observando las propiedades mecánicas del material, vemos que la tensión crítica de cizalladura (CRSS) es muy baja para este compuesto con respecto a los demás semiconductores, por lo tanto es de esperar que una gran cantidad de dislocaciones se formen durante el crecimiento de cristales, indicando que será necesario que este proceso se lleve a cabo bajo gradientes de temperatura moderados, menores a 10-15 K/cm. Además, el CdTe presenta una de las más bajas energías para condensar fallas en la red nuevamente con respecto a los demás semiconductores (Stacking Fault Energy), por lo que es de esperar que además se generen una gran cantidad de maclas. De echo, la formación de estos defectos es muy común en los cristales de CdTe, y generalmente el plano de la macla es paralelo al plano (111) siendo generado tanto por una rotación de 180° alrededor del eje [111] o de 250°32' alrededor del eje [110] [8]. Típicamente se generan en cristales obtenidos por el método de Bridgman en la interfase de crecimiento, debido a la desorientación de los núcleos bidimensionales generados bajo mecanismos de crecimiento de monocapa (una revisión completa de cinética de crecimiento puede verse en la Referencia [21])

Si observamos nuevamente la Tabla 2.4 vemos que uno de los parámetros críticos es la muy baja conductividad térmica del sólido, cuyo valor es la mitad del valor para el fundido. Por lo tanto, existirá un importante flujo radial de calor desde el sólido al líquido en la interfase, que generará una superficie de crecimiento cóncava y contribuirá a la generación de dislocaciones. En la Figura 2.9 se muestra para el caso del crecimiento de CdTe por métodos de fusión, la curvatura de la interfase de crecimiento ($\delta = h/r$, donde δ es la curvatura de la interfase, h la altura de la misma y r el radio de curvatura). Si comparamos además el valor de δ con el de otros semiconductores, destaca que el valor es mayor para el CdTe que para la mayoría de ellos. Por lo tanto, son necesarias condiciones de crecimiento muy definidas para compensar todos estos fenómenos durante el crecimiento de CdTe por el método de Bridgman.

Una conductividad térmica muy baja en el sólido comparado con el fundido, es además una desventaja para mantener el balance de calor en estado estacionario

durante el crecimiento. Esto lleva a que sea necesario imponer, tanto gradientes axiales de temperatura en el fundido, cómo velocidades de crecimiento muy bajos.

Otra de las características excepcionales del material es el alto grado de asociación entre sus átomos en el punto de fusión (5% de disociación para CdTe en comparación con el 95% para GaAs) [6]. Esto significa que en el fundido, sólo el 5% de los átomos están libres, el resto se encuentran fuertemente enlazados entre sí formando por ejemplo dímeros de Cd-Te. Tal asociación afectará significativamente la nucleación y la cinética de crecimiento del material (sobre este punto se profundizará en el capítulo siguiente cuando se estudien los fundamentos teóricos del método de Bridgman).

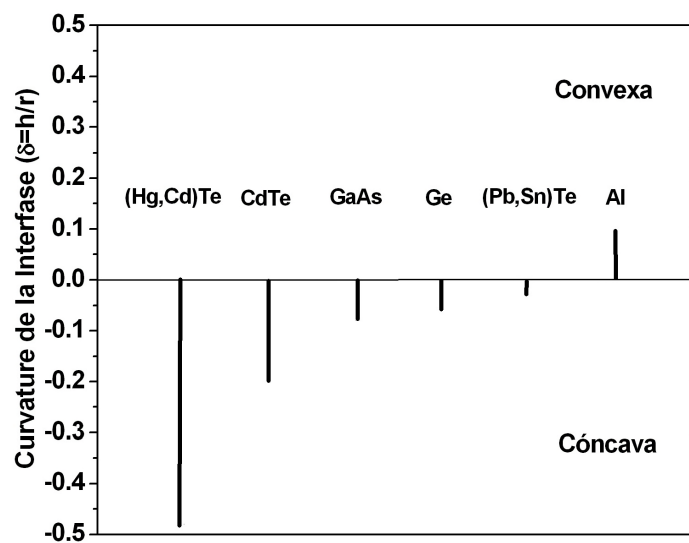


Figura 2.9. Curvatura de la Interfase para varios semiconductores [8].

2.2. Estado del arte en CdTe

2.2.1. Crecimiento de cristales de CdTe

En los últimos años se han realizado muchos estudios sobre el crecimiento de cristales de CdTe de alta calidad cristalina para su aplicación en opto-electrónica, ventanas y prismas ópticos, detectores de radiación X y gamma, aplicaciones fotorrefractivas y como sustrato para el crecimiento de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ [17,18,20,22-29]. En esta línea, se han utilizado una gran variedad de técnicas para producir cristales de CdTe, tales como: evaporación de solvente [30], Czochralski con encapsulante [31,32], refinamiento por zonas [33,34], enfriamiento por gradientes verticales (Vertical Gradient Freeze VFG) [18,35-37], Bridgman [6,8,38-45], Travelling Heater Method [46-49], Vertical Unseeded Vapour Growth [50,51], Markov y técnicas relacionadas [52-56] y Sublimation Travelling Heater Method [48,57], etc. De todos ellos, los métodos que se aplican actualmente y por lo tanto los más importantes para este material son los métodos de Bridgman, Travelling Heater Method y Markov; los demás han sido prácticamente abandonados para el crecimiento de CdTe ya que no han dado resultados satisfactorios. A continuación, se revisan brevemente los antecedentes de estas técnicas pues serán el punto de partida para el desarrollo experimental en el capítulo de crecimiento de cristales de CdTe.

2.2.1.1. Método de Bridgman

Dentro de la técnica de crecimiento Bridgman, han sido empleadas muchas modificaciones y alternativas. Por ejemplo: la inclusión de una fuente de Cd a baja temperatura en un reservorio separado [34,38,58-60], agitación con vibraciones [61], crecimiento horizontal [62,63], crecimiento con muy bajos gradientes de temperatura [42,64], con alta presión (100 atm) [65,66], y la técnica de rotación acelerada de la ampolla (Accelerated Crucible Rotation Technique ACRT) [43].

En el proceso Bridgman, Cd y Te elementales se introducen en una ampolla de cuarzo grafitada, se sintetiza el material por fusión de sus componentes y luego se funde el CdTe sintetizado a temperaturas normalmente mayores de 1100 °C. A continuación se solidifica muy lentamente el fundido a velocidades en el entorno de 1 mm/h en un sistema vertical u horizontal. De esta forma son producidos monocristales, o más normalmente lingotes con grandes granos y enfriados lentamente a temperatura ambiente (la velocidad de enfriamiento suele estar comprendida entre 2 °C/h y 10

°C/h). En las Figuras 2.10 se muestra un lingote típico obtenido por el método de Bridgman y un esquema del mismo, donde se aprecia una primera parte policristalina correspondiente a la zona de nucleación (A), una segunda parte donde subsisten dos o tres granos de gran tamaño (B) y una tercera parte o parte superior, nuevamente policristalina (C).

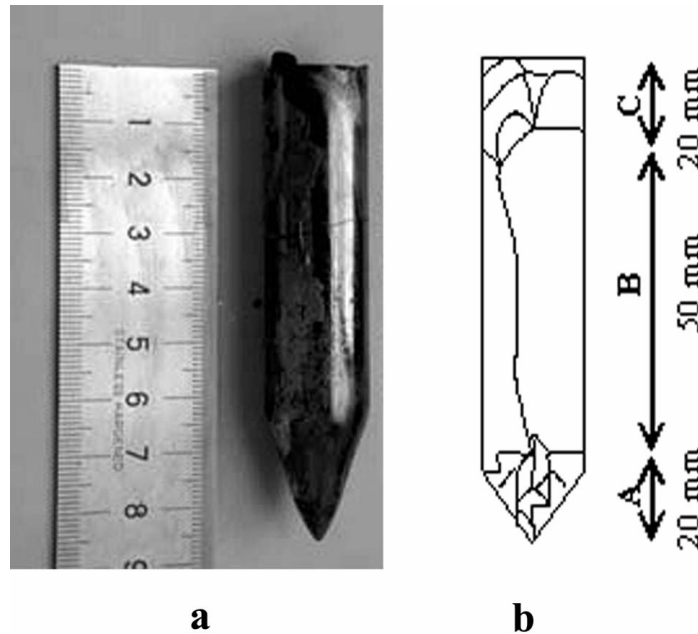


Figura 2.10. Cristal típico obtenido por el método de Bridgman (a) y esquema correspondiente (b).

Si bien mediante este método pueden ser obtenidos lingotes de alta calidad cristalina con grandes zonas monocristalinas, las mejoras que se pueden introducir están limitadas en el CdTe debido a sus complejas propiedades físico-químicas y termo-mecánicas. En este sentido, durante muchos años las actividades de investigación se han centrado en:

- incrementar el diámetro de los cristales hasta 100 mm para la preparación de substratos de grandes áreas
- modelar matemáticamente los campos de temperatura y su influencia en los procesos de convección
- mejorar la homogeneidad química y las propiedades eléctricas mediante el dopado y/o el ajuste y control de la estequiometría durante el crecimiento

En general, el CdTe se prepara a partir de cantidades estequiométricas de sus constituyentes, o bajo condiciones de exceso de Te, observándose la presencia de

precipitados de este elemento que reducen la transmisión en el infrarrojo y deterioran las propiedades ópticas y eléctricas del material. Generalmente un tratamiento térmico posterior al crecimiento en una atmósfera rica en Cd mejora las propiedades de transmisión del material debido a la reducción en la concentración de precipitados de Te. Por lo tanto, uno de los problemas fundamentales y aún si resolver es la obtención de cristales de CdTe libres de precipitados de Te, o al menos con concentraciones bajas del mismo. En el capítulo experimental se presentará una modificación de la técnica de Bridgman desarrollada en la presente Tesis en colaboración con el Prof. Dr. Peter Rudolph del Crystal Growth Institute of Berlin, cuyo objetivo es minimizar la presencia de precipitados de Te.

2.2.1.2. Travelling Heater Method (THM)

Si bien este método de crecimiento de cristales no ha sido utilizado en la Tesis, se revisan aquí algunos de los resultados más importantes obtenidos para el crecimiento de CdTe mediante THM, dado que junto con el método de Bridgman son los dos más importantes para este material. El crecimiento de CdTe por THM combina las ventajas de un crecimiento en solución a baja temperatura en condiciones de estado estacionario, pudiendo llevarse a cabo a partir del material presintetizado o utilizando los elementos en su estado natural.

Su gran desventaja es que la velocidad de crecimiento es muy lenta (pocos milímetros por día), pero los cristales resultan muy puros debido a los efectos de segregación de las impurezas. El problema de la presencia de precipitados de Te ha conducido al empleo de Cd, In y CdCl_2 como solventes alternativos, con diferentes grados de éxito.

Triboulet y Marfaing han mostrado la conversión de la conductividad del CdTe obtenido por Te-THM (THM usando Te como solvente) de p a n después de un tratamiento térmico en atmósfera de Cd [67], considerando por otra parte que el material obtenido utilizando Cd como solvente es invariablemente tipo n. En la Figura 2.11 se observa un diagrama de un equipo de crecimiento de THM [68] y en la Figura 2.12 un lingote típico de CdTe obtenido por este método [48].

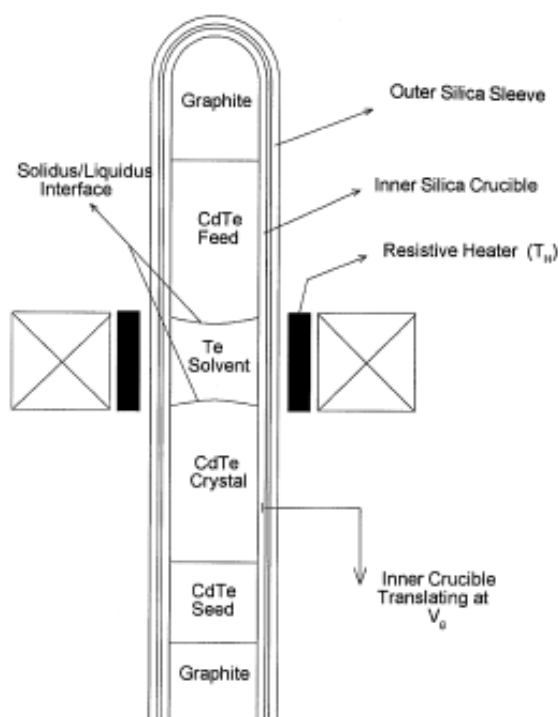


Figura 2.11. Esquema de un sistema de crecimiento THM [68].

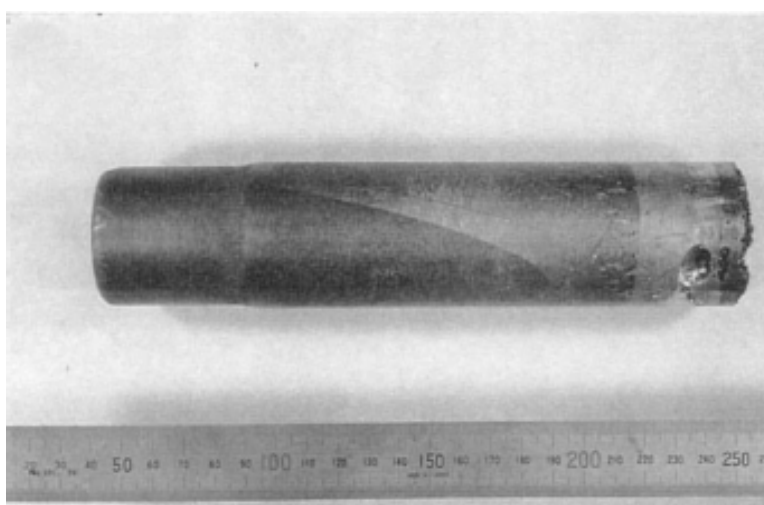


Figura 2.12. Lingote de CdTe obtenido por el método de THM [48].

2.2.1.3. Método de Markov

La relativa alta presión del CdTe lleva a que este material sea preparado también a partir de la fase vapor a temperaturas por debajo de su punto de fusión congruente (1092 °C). Como resultado, los cristales crecidos a partir de la fase vapor tienden a tener pocos problemas en cuanto a la precipitación de Te e inclusiones, aunque la nucleación incontrolada y los problemas de formación de maclas son importantes. Los mecanismos de transporte y la cinética de crecimiento, pueden ser

en principio modelados y por lo tanto controlados. La velocidad de crecimiento sin embargo es comparativamente baja con respecto a las técnicas de fusión y conduce a problemas por formación de dislocaciones y de estructura de sub-granos.

El método de Markov fue aplicado por primera vez al CdTe por Golacki [54]. En la Figura 2.13 se muestra en detalle el sistema utilizado por Laasch et. al. [55] y que puede describirse como sigue: un cilindro macizo de cuarzo se utiliza como soporte de una semilla generalmente orientada en las direcciones $\{111\}$ ó $\{110\}$, cuyo diámetro es apenas menor que el diámetro interno de la ampolla de crecimiento (~ 0.5 mm). Como fuente se utiliza material policristalino previamente sintetizado, que se ubica en un contenedor por encima de la semilla separado de la misma por una placa porosa que controla el flujo de masa. El proceso de crecimiento puede llevarse a cabo en vacío o en atmósfera de Ar, H_2 o NH_4I , utilizando típicamente una presión de 200 Torr. Se ha observado que la velocidad de crecimiento depende mucho de la atmósfera empleada, siendo 12 días en Ar, 6 días en vacío, 5 días en NH_4I y 3 días en H_2 , para obtener un cristal típico de 20 mm de diámetro y 10 mm de longitud [55].

Si bien se han hecho muy interesantes avances en cuanto al control de la composición y calidad de los cristales que se obtienen por éste método [55,56], existen aún muchos problemas para resolver en cuanto a la generación de inestabilidades morfológicas debido a las variaciones en los campos de temperatura y de presión, durante el crecimiento de cristales de CdTe por este método.

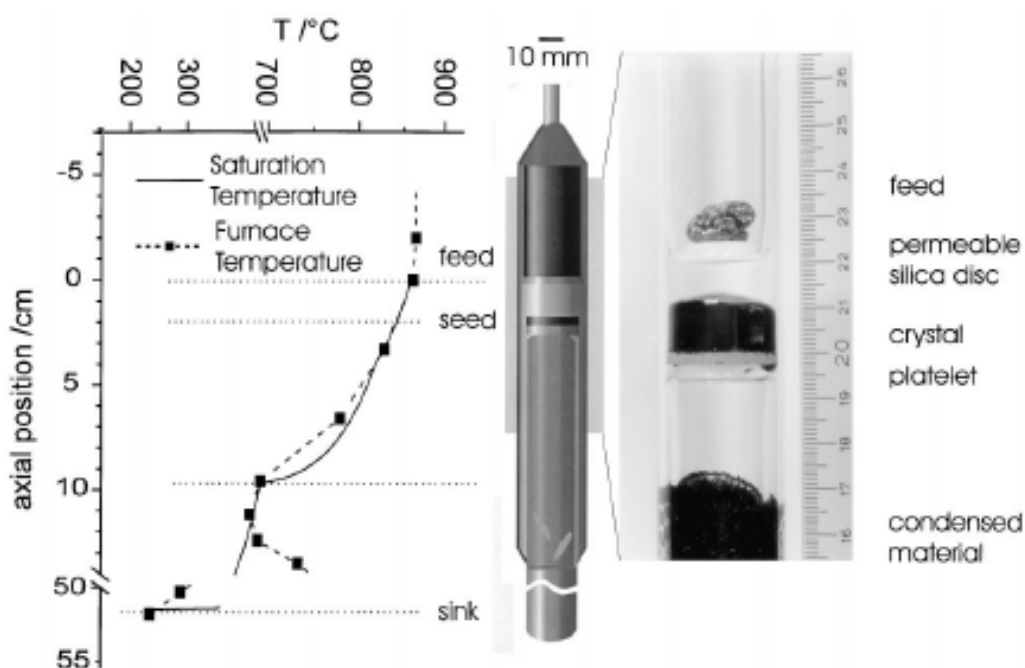


Figura 2.13. Esquema de un sistema de crecimiento Markov [55].

2.2.2. CdTe como material semiaislante

Si bien el desarrollo de técnicas que permitan obtener cristales de CdTe de alta calidad y gran diámetro es imperativo para el desarrollo tecnológico de los dispositivos contruidos a partir del mismo, generalmente para todas sus aplicaciones se requiere que el material presente alta resistividad eléctrica.

Dada esta circunstancia, en el presente apartado reseñaremos el estado del arte en este tema. En este sentido, es necesaria una resistividad mínima de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ aunque son deseables resistividades de $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ o mayores.

La alta resistividad solo puede ser obtenida controlando la compensación de defectos nativos e impurezas aceptoras residuales, cuya concentración típicamente está en el entorno de 10^{16} at./cm^3 . Para alcanzar dicha compensación, se han utilizado diferentes dopantes con carácter donador, ya sea donores superficiales o profundos dependiendo del campo de aplicación del material, obteniéndose en todos los casos resistividades mayores o iguales a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Entre los dopantes más estudiados cabe destacar:

- V y Ge para aplicaciones fotorrefractivas
- In, Cl y Ga para espectrómetros X y gamma de alta resolución
- Al, Ge y Sn para detectores de radiación X
- Sin dopado intencional para substratos

2.2.2.1. CdTe sin dopar

Recientemente se ha demostrado la posibilidad de obtener CdTe de alta resistividad ($10^9 \Omega \cdot \text{cm}$) minimizando la concentración de impurezas, es decir utilizando material de muy alta pureza y controlando estrictamente la estequiometría durante el crecimiento [74-76]. Sin embargo, debido a la dificultad intrínseca de manejar material de muy alta pureza, ya que cualquier exposición a la atmósfera resulta en una contaminación inaceptable y a que las técnicas de control de la estequiometría resultan tediosas y costosas, la obtención de CdTe de alta resistividad mediante este procedimiento no ha resultado atractiva desde un punto de vista tecnológico.

Además el material ha mostrado ser poco sensible a la radiación, es decir su foto-sensitividad es muy baja comparada con la de los materiales dopados, especialmente con Ge y Sn, por lo que actualmente el mayor interés en la utilización de CdTe sin dopar de alta resistividad está en su aplicación como substrato para el

crecimiento epitaxial de HgCdTe. La muy baja concentración de impurezas es una ventaja a la hora de preparar sobre este material la película epitaxial como se explicará en el apartado 2.3.2.

2.2.2.2. Dopado con donores superficiales

Entre las impurezas conocidas en CdTe, la mayoría de los donores superficiales pertenecen al grupo IIIA (Al, Ga e In) y VIIA (Cl, Br y I), mientras que los elementos de los grupos IA (Li, Na y K) y IB (Cu, Ag y Au) son aceptores superficiales. Los elementos del grupo VA (N, P y As) pueden actuar tanto como aceptores o donores superficiales dependiendo de la posición de la red en la que se ubiquen.

En este caso, es necesaria una compensación exacta entre los aceptores superficiales y el dopante (donor superficial), complicando la preparación del material ya que un exceso o defecto del dopante respecto a la concentración de impurezas aceptoras conduce a una disminución drástica de la resistividad respecto al máximo que se obtiene cuando la compensación es exacta [69].

De todas formas la compensación exacta entre donores y aceptores es necesaria pero no suficiente para alcanzar el estado semiaislante, siendo necesaria la presencia de un nivel profundo que estabilice el nivel de Fermi cerca del centro del band-gap [69]. En estos casos, se han postulado varios defectos nativos como posibles niveles profundos (Te_{Cd} , V_{Cd}) para explicar la alta resistividad en CdTe dopado con donores superficiales, aunque el tema aún es motivo de controversia.

2.2.2.3. Dopado con donores profundos

La posibilidad de preparar CdTe de alta resistividad dopando con donores profundos ha sido extensamente estudiada [22,69-72]. Como se dijo anteriormente, es necesario fijar el nivel de Fermi mediante un nivel profundo cerca de la mitad del band-gap para obtener material de alta resistividad eléctrica, en este caso el Ge y el Sn con niveles: $\text{Ge}^{+2/+3}$ a $E_{\text{C}}-0.95$ eV y $\text{Sn}^{+2/+3}$ a $E_{\text{C}}-0.85$ eV [72], han sido los más estudiados como donores profundos, siendo potencialmente interesantes para la fabricación de CdTe con grado detector.

Mediante Electronic Paramagnetic Resonance (EPR), fotoluminiscencia y Photo Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS) se han identificado los niveles profundos asociados al Ge y al Sn [73]. Sin embargo, con ambos dopantes se

obtienen generalmente resistividades de hasta $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ con moderada fotosensibilidad, siendo hasta ahora los resultados menos alentadores de lo esperado.

Por otra parte, los centros profundos que introducen tanto el Ge como el Sn actúan como centros de recombinación de portadores, deteriorando significativamente las propiedades de transporte de cargas del material [72,73], y por lo tanto las propiedades de los detectores de radiación X y gamma construidos a partir de él.

2.2.2.4. Modelos de compensación para el CdTe

En vista de las diferentes vías para obtener CdTe de alta resistividad, se han descrito distintos modelos de compensación. En primera instancia la compensación fue descrita mediante donores superficiales que compensaban los aceptores superficiales presentes en el CdTe (ya sea impurezas o defectos nativos). Pero se ha demostrado que la compensación entre niveles superficiales no es suficiente para explicar la alta resistividad del material. En este caso, la compensación solo se obtiene en una pequeña longitud del cristal, debido a que la concentración de los donores superficiales debe ser exactamente igual a la de los aceptores a lo largo de todo el lingote. Esto significa un control de la concentración con una exactitud de pocas ppm para todo el cristal, lo que resulta imposible debido a los fenómenos de segregación.

Fiederle et al. [69] han presentado un modelo de compensación eléctrica siguiendo el modelo existente para GaAs, que explica la alta resistividad en un lingote completo por compensación con un donor profundo. El control de la concentración de este donor profundo no es tan sensible a los cambios de composición como en el caso de los donores superficiales, debido a que la resistividad es función de la concentración de aceptores superficiales, donores superficiales y del propio donor profundo. Esto ha llevado a la preparación de cristales con resistividad prácticamente constante en todo el material. En el capítulo 4 se revisará la teoría de compensación eléctrica actualmente existente que luego se aplicará a los resultados experimentales obtenidos.

Sin embargo todavía existe una gran controversia acerca de cual es el defecto intrínseco que es responsable del mecanismo de compensación. Generalmente se acepta que el antisitio de Te (Te_{Cd}) es el donor profundo que explica la alta resistividad. A pesar de ello, se necesitan nuevas investigaciones para confirmar o postular nuevos defectos y para poder comprender y por lo tanto controlar el estado semiaislante en CdTe.

En la Figura 2.14 se esquematiza un diagrama simplificado de niveles de energía para los dos casos de interés, es decir el dopado de CdTe con donores profundos y con donores superficiales [72].

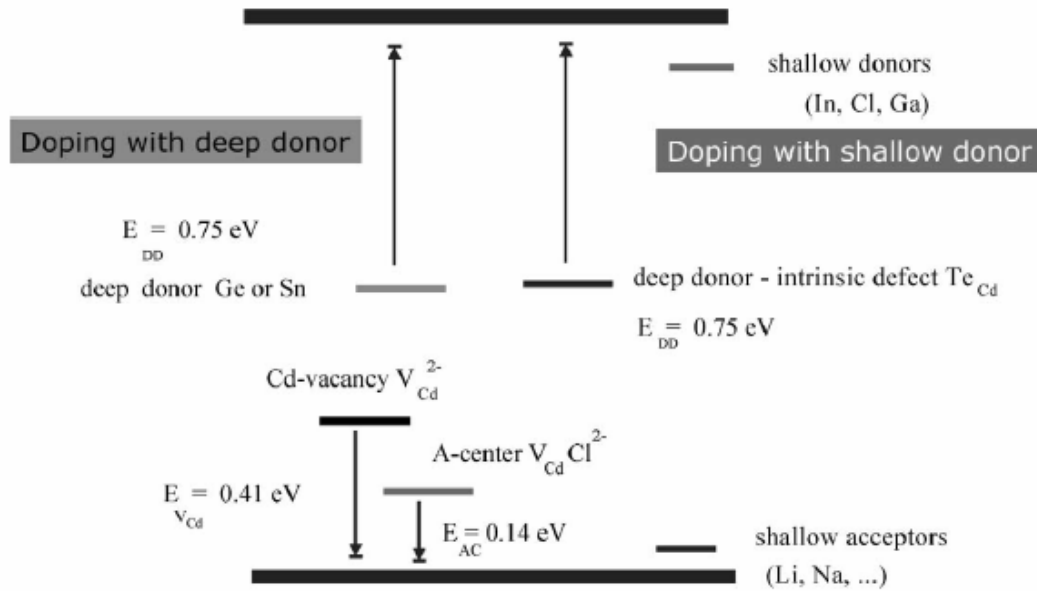


Figura 2.14. Niveles de energía en la banda prohibida para el caso de dopado con un donador profundo (Ge, Sn) o con donores superficiales (In, Cl, Ga) [72].

2.3. Aplicaciones del CdTe

Vistas las propiedades fundamentales del CdTe, el material presenta varias aplicaciones tecnológicas muy importantes, entre las que cabe destacar las siguientes: como detector de radiación X y gamma; como material activo en las celdas solares CdTe/CdS; como sustrato para el crecimiento epitaxial del material $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ utilizado como detector de radiación infrarroja y en opto-electrónica y en aplicaciones fotorrefractivas.

A continuación se presentan las características sobresalientes del CdTe que justifican las aplicaciones comentadas en el párrafo anterior, así como también una reseña sobre los diferentes dispositivos para dichas aplicaciones.

2.3.1. CdTe como detector de radiaciones X y gamma

Entre los diferentes parámetros de un material semiconductor, el producto movilidad por tiempo de vida media $\mu\tau$, el coeficiente de absorción de la radiación X y gamma μ y la resistividad eléctrica, son los más importantes a tener en cuenta en su operación como detector de radiaciones ionizantes (ver Apéndice 2) [77]. La combinación única de éstas tres propiedades en el CdTe lo hacen el material idóneo para tal aplicación; es decir, el material combina unas excelentes propiedades de transporte de cargas, junto con un alto coeficiente de absorción de radiación X y gamma y la posibilidad en ciertas circunstancias (como se verá más adelante) de obtenerlo en estado semiaislante. En el Apéndice 1 se presentan los principios básicos de operación de un detector, en el Apéndice 2 las propiedades fundamentales de un semiconductor a tener en cuenta para su aplicación como detector y en el Apéndice 3 un resumen de las propiedades físicas de los semiconductores más importantes utilizados como detectores. Tan extensa explicación referida a una de las aplicaciones del CdTe se justifica en la presente Tesis, debido a que el desarrollo experimental ha sido enfocado básicamente en mejorar todas las características fundamentales del material, para utilizarlo como detector de radiación X y gamma.

En la Figura 2.15 se puede observar la dependencia del coeficiente de absorción de radiación X para el CdTe, clásicamente dividido en tres regiones dominadas por absorción fotoeléctrica, efecto Compton y producción de pares [77]. El valor del coeficiente de absorción para el CdTe es muy alto pero decrece fuertemente para energías mayores a 200 keV, luego cambia muy poco para energías hasta 3 MeV

donde comienza a incrementarse nuevamente debido a la importancia de la producción de pares para altas energías.

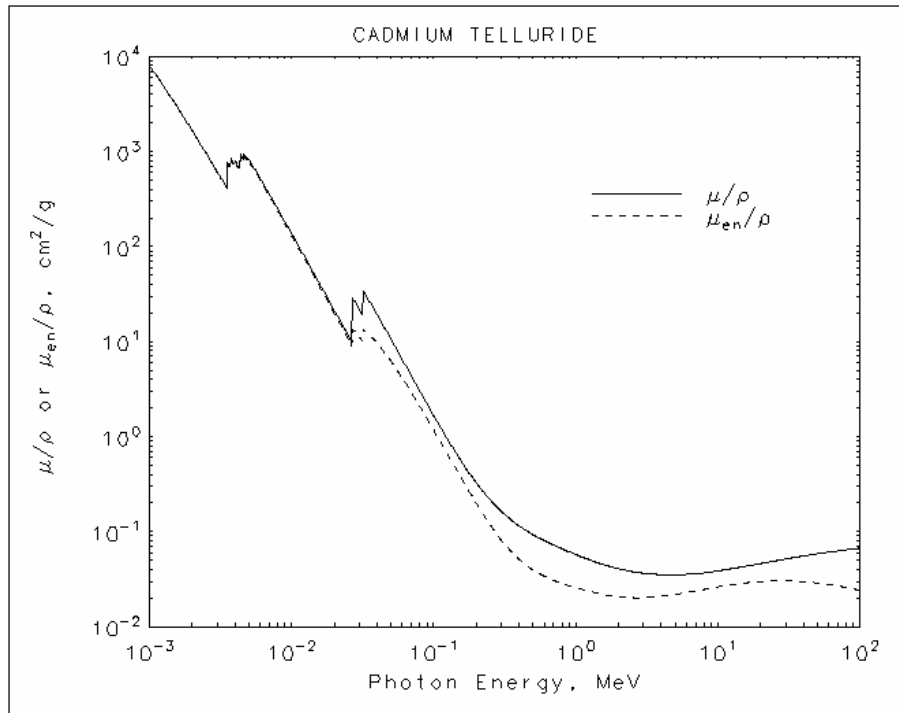


Figura 2.15. Coeficiente másico de absorción de la radiación X (μ/ρ) en función de la energía de la radiación incidente, para el CdTe [77].

En cuanto a las propiedades de transporte de cargas, la interacción de la radiación electromagnética con el semiaislante genera cargas en forma de electrones y huecos, lo cuales pueden ser separados mediante la aplicación de un campo eléctrico y derivar hacia el ánodo y cátodo respectivamente. Mientras las cargas se mueven, inducen una corriente en un circuito externo el cual está típicamente integrado para producir un pulso de carga de salida. La magnitud de este pulso de carga es generalmente algo menor que la carga real generada por la radiación, debido a la fracción de cargas móviles que se recombinan o atrapan antes de llegar a los electrodos. Entonces la magnitud del pulso de salida depende de la posición donde fue absorbida la radiación en el cristal y por lo tanto conduce a un ensanchamiento en el espectro de energía del foto-pico.

Por lo tanto la movilidad y el tiempo de vida están fuertemente influenciados por las impurezas, defectos estructurales, inclusiones, etc., y varían con el método de preparación del cristal y el proceso de tratamiento postcrecimiento del mismo. Como se presentara en el apartado 2.1.2. del presente capítulo, una de las características

más importantes de la obtención de CdTe a partir del fundido es que el material solidifica con un exceso de Te que conduce a la aparición de precipitados de este elemento deteriorando las propiedades de transporte de cargas. En el siguiente capítulo se propondrá una alternativa para solucionar este grave problema que presenta el material. Además, la presencia de centros profundos en el band-gap necesarios para obtener material de alta resistividad eléctrica como se comentara anteriormente, también deteriora las propiedades de transporte de cargas ya que dichos centros suelen actuar normalmente como centros de recombinación de portadores. En este sentido, el dopado con Bi ha mostrado tener ciertas ventajas como se propondrá en el Capítulo 6.

En cuanto a la necesidad de material de muy alta resistividad eléctrica, se debe a que la resolución en energías se degrada con el ruido electrónico, del cual la corriente oscura del detector es generalmente una componente significativa, estableciendo un límite en la calidad del dispositivo.

2.3.2. CdTe como sustrato para dispositivos en el IR

La aplicación más importante del CdTe y compuestos relacionados hasta la fecha, ha sido probablemente su utilización como sustrato para el crecimiento epitaxial de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ debido a la importancia militar y comercial de éste material como detector de radiación infrarroja.

Las propiedades del CdTe que lo convierten en un material muy interesante para sustrato se detallan a continuación. Sin embargo, hay que indicar a priori que la posibilidad de obtener grandes cristales de CdTe de alta calidad está limitada, porque generalmente los lingotes no son monocristalinos, presentando varios granos lo que reduce el rendimiento del material utilizable como sustrato.

- a. **Propiedades ópticas** – La ventana de transmisión en el infrarrojo del CdTe se extiende entre aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ hasta $30\ \mu\text{m}$ [28] con un coeficiente de absorción a $10.6\ \mu\text{m}$ menor a $0.0018\ \text{cm}^{-1}$. Esto es ideal para su aplicación en detectores de infrarrojo que típicamente requieren una alta transmisión en las ventanas atmosféricas corta ($1.5\text{-}2\ \mu\text{m}$), media ($3\text{-}5\ \mu\text{m}$) y larga ($8\text{-}14\ \mu\text{m}$)
- b. **Propiedades eléctricas** – Las propiedades eléctricas del CdTe son extremadamente variables. Han sido reportados valores de resistividad eléctrica entre $100\ \Omega\cdot\text{cm}$ hasta $1\cdot 10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm}$ [8,28]

dependiendo de la técnica de crecimiento, del nivel de dopado y de los tratamientos térmicos a los que se haya expuesto el material. En cuanto a sus efectos sobre el dispositivo, en una matriz de detectores si la resistividad del sustrato no es lo suficientemente alta puede haber interferencia entre los componentes, degradando su calidad.

- c. **Pureza** – Se ha demostrado que la pureza del sustrato es importante en el crecimiento de HgCdTe de alta calidad. Por ejemplo, la difusión de Cu desde el sustrato de CdTe hacia la película de HgCdTe produce un dopado no intencionado del mismo, degradando dicha película.
- d. **Ajuste de parámetro de red** – El ajuste del parámetro de red entre el sustrato y la película epitaxial conduce a una mejora significativa de esta última. En este caso, se han utilizado aleaciones ternarias de CdTe (CdZnTe, CdSeTe) para obtener el mismo parámetro de red que el de la película de HgCdTe a depositar.
- e. **Estructura cristalina, propiedades mecánicas y defectos estructurales** – El CdTe es un material blando y quebradizo siendo difícil de manipular para cualquier aplicación como sustrato. El material además tiende a presentar poca uniformidad cristalina y requiere una manipulación muy precisa. Defectos como dislocaciones en el sustrato producen defectos en la película depositada y anomalías en las propiedades eléctricas de la misma. Las propiedades mecánicas del CdTe conducen a que los cristales de este material generalmente presenten un gran número de dislocaciones y otros defectos estructurales, haciendo que el procesamiento final sea muy difícil.

Por último, la densidad de dislocaciones en las películas epitaxiales de HgCdTe determina directamente la calidad del dispositivo producido, especialmente a bajas temperaturas. Es crítico entonces, que las técnicas de crecimiento y procesamiento empleados en la manufactura de cristales de CdTe como sustrato aseguren una alta calidad del mismo.

2.3.3. Celdas solares basadas en CdTe

El creciente interés sobre el cuidado del medio ambiente, sumado al incremento en el costo de los combustibles fósiles ha conducido al desarrollo de fuentes alternativas de energía, en particular al uso de energía fotovoltaica. Aunque la demanda de este tipo de energía ha sido suplida en primera instancia usando Si monocristalino y policristalino, últimamente el empleo de dispositivos basados en películas delgadas de unas pocas micras de espesor se encuentran en fase de desarrollo para disminuir los costos de producción. Los principales materiales para la producción de celdas basadas en películas delgadas son el Si amorfo, el CuInSe_2 y el CdTe.

Como se explicara anteriormente, el CdTe tiene un valor de band-gap directo de 1.49 eV a temperatura ambiente, lo que implica que sea suficiente con una lámina delgada del orden de $1\mu\text{m}$ para absorber el 90% de la radiación incidente que proviene del sol (en comparación se necesitan unos $20\mu\text{m}$ de Si para absorber esta radiación). Además, las celdas construidas a partir de monocristales de CdTe exhiben eficiencias muy inferiores a las obtenidas a partir de películas policristalinas, por lo que se sospecha que las fronteras de grano juegan un papel fundamental en el incremento de la eficiencia de éstas últimas y en consecuencia, actualmente se ha abandonado la construcción de celdas solares utilizando cristales de este material. Esto conduce a que las celdas solares basadas en CdTe se produzcan a partir de películas delgadas policristalinas y no a partir de sustratos monocristalinos.

El CdTe es uno de los pocos compuestos de los grupos II-VI que puede ser obtenido con conductividad tipo-n y tipo-p, hecho que es necesario para la formación de una unión p-n base de cualquier celda solar. Ahora bien, debido a la alta recombinación de portadores en la superficie las células solares de CdTe fabricadas en forma de homo-unión p-n, presentan en general bajas eficiencias de conversión. Por lo que la estrategia a seguir en la investigación de células solares basadas en CdTe, es la preparación de hetero-uniones del tipo CdS/CdTe, donde el CdS con una ancho de banda prohibida de alrededor de 2.45 eV se utiliza como material “ventana”. Así su banda prohibida no interfiere con la región espectral de absorción del CdTe y la hetero-unión p-n se forma mediante la utilización de CdS tipo-n y CdTe tipo-p. La investigación detallada en este tipo de uniones p-n ha demostrado que la eficiencia de las células está determinada por la formación de un compuesto ternario del tipo $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ como consecuencia de la inter-difusión del S hacia el CdTe, formándose

pues una región activa en la interfase metalúrgica que acopla en su constante de red y constante dieléctrica con las del CdTe.

En laboratorios de investigación se ha conseguido construir celdas solares basadas en CdTe con eficiencias del 15.8 y 16% [78,79]. La eficiencia máxima estimada para células del tipo CdS/CdTe es del orden del 29% [80], mientras que la máxima teórica para el Si es sólo del 20%.

Un esquema de una celda típica de CdTe/CdS se muestra en la Figura 2.16 y la evolución temporal de la eficiencia de células solares basadas en CdTe obtenidas en laboratorios de investigación se muestra en la Figura 2.17.

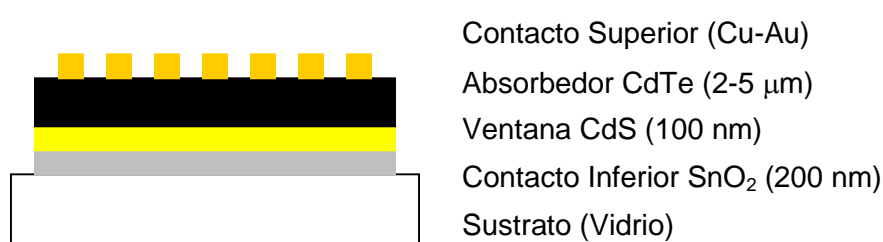


Figura 2.16. Esquema de una celda solar CdTe/CdS.

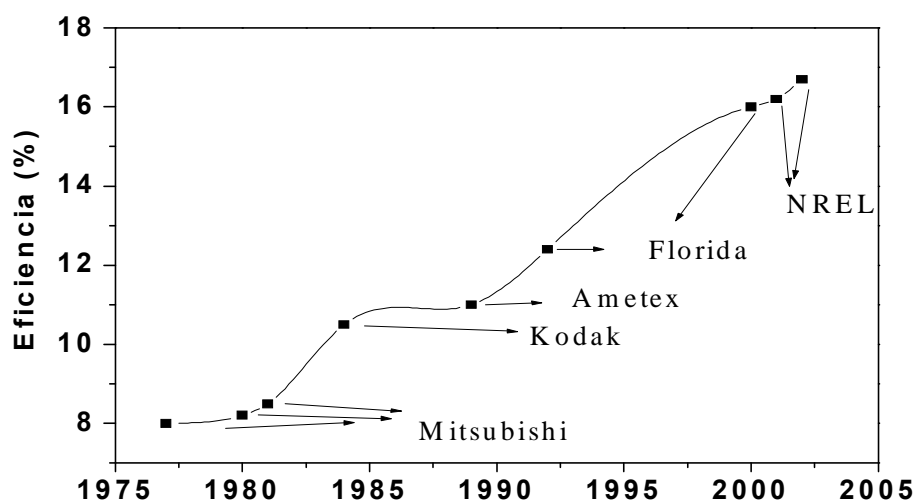


Figura 2.17. Evolución de la eficiencia de células solares basadas en CdTe.

A pesar de los avances registrados en el desarrollo de las celdas con base CdTe, aún quedan numerosos problemas por resolver debido entre otras razones, al carácter policristalino de las láminas delgadas y a la alta resistividad del CdTe. Por

esta razón los esfuerzos que se están llevando a cabo actualmente en la investigación se centran en el estudio de las propiedades electrónicas de las láminas delgadas policristalinas de CdTe, intentando controlar las propiedades conductivas y fotoconductoras del mismo, y en la influencia que estas propiedades tienen en el perfeccionamiento de las características de las células y módulos fotovoltaicos.

2.3.4. CdTe como material fotorrefractivo

El procesamiento de la información óptica a longitudes de onda en el infrarrojo cercano utilizando nuevos efectos ópticos y materiales, ha conducido al desarrollo de nuevas aplicaciones en dicho campo. Entre otros, el efecto fotorrefractivo ha despertado gran interés debido a sus posibles aplicaciones en holografía de tiempo real y en conjugación óptica de fases.

Veinte años atrás, Bylsma et al. [81] presentaron por primera vez las interesantes propiedades del CdTe como material fotorrefractivo en el infrarrojo. Las propiedades más importantes de este compuesto para su aplicación como material fotorrefractivo, podrían resumirse en las siguientes: alta resistividad eléctrica en cristales compensados, alta fotosensibilidad en el infrarrojo sustentada por la introducción de impurezas que introducen niveles profundos (V ha sido sin lugar a dudas el más estudiado) y un gran coeficiente electro-óptico (r_{eff}).

El efecto fotorrefractivo extrínseco envuelve varios pasos: foto-excitación de portadores atrapados dentro de estados extendidos, migración de los portadores excitados hacia regiones no iluminadas y captura dentro de centros profundos vacíos, formación de un campo espacial de cargas y modulación del índice de refracción a través del coeficiente electro-óptico del cristal [82]. Por lo tanto, los parámetros de interés para el efecto fotorrefractivo son [23]:

- El coeficiente electro-óptico efectivo r_{eff} ($r_{\text{eff}} = 2/(3r_{41})^{1/2}$, donde r_{41} es el coeficiente electro-óptico) y su producto por el índice de refracción n_0 . Esta figura de mérito debe ser lo más grande posible.
- La concentración de trampas N y su factor de ocupación.
- El balance entre la excitación óptica de electrones y huecos, considerando que es preferible un régimen unipolar.
- La amplitud de la sección de captura óptica que puede hacer la transición óptica más intensa que la emisión térmica a un nivel de iluminación dado.

Como puede observarse en la Tabla 2.5 el CdTe, comparando la figura de mérito $n_0^3 r_{41}$ (sensibilidad fotorrefractiva), está muy bien ubicado dentro de los materiales sensibles en el rango del infrarrojo, debido al alto valor de coeficiente electro-óptico que presenta [23].

Material	λ (μm)	n_0	r_{41} (pm/V)	$n_0^3 r_{41}$ (pm/V)
GaAs	1.06	3.48	1.43	60
InP	1.06	3.29	1.34	48
	1.32	3.2	1.4	46
	1.55	3.17	1.7	54
CdTe	1.06	2.74	5.5	113
	1.32	2.76	5.5	115
	1.55	2.82	5.5	125

Tabla 2.5. Parámetros y figuras de mérito para materiales fotorrefractivos sensibles a la radiación infrarroja [23].

El siguiente paso sería buscar un centro profundo fotoactivo que satisfaga los criterios presentados arriba. Las investigaciones han estado enfocadas mayoritariamente en el dopado con V, ya que el CdTe:V ha presentado las mejores propiedades fotorrefractivas [23].

Si bien no se profundizará en el estudio del efecto fotorrefractivo en cristales de CdTe dopados con V, cabe destacar que actualmente se acepta que en este caso un modelo de dos centros es el más apropiado para explicar las propiedades fotorrefractivas del material. Los dos centros que juegan un papel fundamental en CdTe:V han sido identificados como: $E_C-0.78$ eV de origen aún incierto y $E_C-0.95$ eV atribuido a la transición V^{+2}/V^{+3} [83].

Vistas las inusuales propiedades de este material en el infrarrojo, queda demostrado el potencial interés del CdTe:V en aplicaciones en el campo de las telecomunicaciones en general. Por ejemplo, ha sido reportado un espejo de doble fase conjugada a longitudes de onda de $1.54 \mu\text{m}$ [84], con propiedades de auto alineamiento para dichas fases y con una eficiencia de conversión del 22%.

Además, se ha publicado un sistema de detección de vibraciones ultrasónicas trabajando a $1.06 \mu\text{m}$, con una sensibilidad mayor que la de un interferómetro Fabry-Perot [85]. Por último, ha sido propuesto un analizador de la función coherente de un láser infrarrojo de semiconductores con este material [86]. La función de fue medida

por acoplo del haz láser con otro retrasado un tiempo variable t dentro de un cristal fotorrefractivo. En este sentido, se determinó el espectro de potencia de un diodo láser multi-modos de $1.3\ \mu\text{m}$ con muy alta resolución en frecuencias.

2.4. Bibliografía

1. "Semiconductors: Data Handbook", Otfried Madelung, Springer Ed., 3rd Edition, Berlin 2004, Secc. 2.39, 232.
2. S.K. Pandey, U. Tiwari, R. Raman, C. Prakash, V. Dutta, K. Zimik, Thin Sol. Films 473 (2005) 54.
3. Su-Huai Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 66 (2002) 155211.
4. Su-Huai Wey, S.B. Zhang, phys. stat. sol. b 229 (2002) 305.
5. V. Corregidor, D. Martín y Marrero, E. Diéguez, Apl. Phys. A 74 (2002) 1206.
6. P. Rudolph, Crys. Res. Technol. 38 (2003) 542.
7. J. Greenberg, J. Crystal Growth 197 (199) 406.
8. P. Rudolph, Prog. Cryst. Growth and Charact. 29 (1994) 275.
9. D. de Nobel, Philips Res. Reports 14 (1959) 361.
10. R.S. Whelan, D. Shaw, phys. Stat. Sol b 29 (1968) 145.
11. G. Fonthal, L. Tirado-Mejía, J.I. Marín-Hurtado, H. Ariza-Calderón, J.G. Mendoza-Alvarez, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 579.
12. A. Manoogian, J.C. Wooley, Can. J. Phys. C 62 (1984) 285.
13. R. Romestain, C. Weisbuch, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 2067.
14. L.S. Dang, G. Neu, R. Romestain, Solid State Commun. 44 (1982) 1187.
15. S.N. Maximovski, I.P. Revocatova, V.M. Salman, M.A. Selezneva, P.N. Lebedeu, Rev. Phys. Appl. 12 (1977) 161.
16. K. Hecht, Z. Phys. 77 (1932) 235.
17. Y. Eisen, A. Shor, J. Crystal Growth 184/185 (1998) 1302.
18. J. Franc, P. Hlídek, E. Belas, V. Linhart, S. Pospíšil, R. Grill, IEEE Trans. Nucl. Sci. 52 (2005) 1956.
19. R. Matz, M. Weidner, Nucl. Inst. Meth. A 406 (1998) 287.
20. H.Y. Shin, Ch.Y. Sun, J. Crystal Growth 186 (1998) 67.
21. "Crystal Growth", Brian R. Pamplin, Pergamon Press. Ltd., 1^{era} Ed., 1975.
22. Yu. P. Gnatenko, A. O. Borshch, N. Kukhtarev, T. Kukhtareva, I. O. Faryna, V. I. Volkov, P. M. Bukivskij, R. V. Gamernyk, V. I. Rudenko, , S. Yu. Paranchych, L. D. Paranchych, J. Appl. Phys 94 (2003) 4896.
23. Y. Marfaing, J. Crystal Growth 197 (1999) 707.
24. G. Entine, P. Waer, T. Tiernan, M.R. Squillante, Nucl. Inst. Meth. A 283 (1989) 282.
25. M. Squillante, G. Entine, Nucl. Inst. Meth. A 322 (1992) 569.
26. C. Sheiber, Nucl. Inst. Meth. A 380 (1996) 385.

27. M. Funaki, T. Ozaki, K. Satoh, R. Ohno, Nucl. Inst. Meth. 436 (1999) 120.
28. "Narrow gap cadmium-based compounds", P. Capper, Emis datareviews series n° 10, Inspec Pub., 1st Ed., England, 1994, Cap. B5.8 y B8.3.
29. W.E. Tennant, C.A. Cockrum, J.B. Gilpin, M.A. Kinch, M.B. Reine, R.P. Buth, J. Vac. Sci. Technol. 10 (1992) 1359.
30. J.B. Mullin, C.A. Jones, B.W. Straughan, A. Royle, J. Crystal Growth 59 (1982) 135.
31. H.M. Hobgood, B.W. Swanson, R.N. Thomas, J. Crystal Growth 85 (1987) 510.
32. J.B. Mullin, B.W. Straughan, Rev. Phys. Appl. 1.1 (1976) 105.
33. H.H. Woodbury, R.S. Lewandowski, J. Crystal Growth 10 (1971) 6.
34. R. Triboulet, M. Marfaing, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1260.
35. A. Tanaka, Y. Masa, S. Seto, T. Kawasaki, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 90 (1987) 111.
36. M. Azoulay, A. Raizman, G. Gafni, M. Roth, J. Crystal Growth 101 (1990) 256.
37. M. Azoulay, S. Rotter, G. Gafni, M. Roth, J. Crystal Growth 118 (1992) 515.
38. R. Triboulet, H. Rodot, C.R. Acad. Sci. Paris 266 (1968) 498.
39. O. Oda, K. Hirata, K. Matsumoto, I. Tsuboya, J. Crystal Growth 71 (1985) 273.
40. P. Rudolph, M. Neubert, M. Mülberg, J. Crystal Growth 128 (1993) 582.
41. C.J. Johnson, Proc. SPIE 1106 (1989) 56.
42. M. Mülberg, P. Rudolph, C. Genzel, B. Wermke, U. Becker, J. Crystal Growth 101 (1990) 275.
43. P. Capper, Mat. Sci. Eng. B 16 (1993) 29.
44. R. Triboulet, A. Durand, P. Gall, J. Bonnafe, J.P. Fillard, S.K. Krawczyk, J. Crystal Growth 117 (1992) 227.
45. R. Triboulet, Mater. Forum 15 (1991) 30.
46. F.V. Wald, R.O. Bell, J. Crystal Growth 30 (1975) 29.
47. R. Schoenholz, R. Dian, R. Nitsche, J. Crystal Growth 72 (1985) 72.
48. R. Triboulet, Y. Marfaing, J. Crystal Growth 51 (1981) 89.
49. H. Tai, S. Hori, J. Jpn. Inst. Metals 40 (1976) 722.
50. N. Tamari, H. Shtrickman, J. Electron. Mater. 8 (1979) 169.
51. N. Yellin, G. Gafni, J. Crystal Growth 53 (1981) 412.
52. E.V. Markov, A.A. Davydov, Inorg. Mater. 7 (1971) 503.
53. E.V. Markov, A.A. Davydov, Inorg. Mater. 11 (1975) 1504.
54. Z. Golacki, M. Górski, J. Makowski, A. Szczerbakow, J. Crystal Growth 56 (1982) 213.
55. M. Laasch, T. Kunz, C. Eiche, M. Fiederle, W. Joerger, G. Kloess, K. W. Benz, J. Crystal Growth 174 (1997) 696.

56. T. Kunz, M. Laasch, J. Meinhardt, K.W. Benz, J. Crystal Growth 184/185 (1998) 1005.
57. R. Triboulet, Phys. Rev. Appl. 12 (1977) 123.
58. N.R. Kyle, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 1790.
59. S.L. Bell, S. Sen, J. Vac. Sci. Technol. A 3 (1985) 112.
60. K. Mochizuki, K. Matsumoto, K. Miyazaki, Mater. Lett. 6 (1988) 119.
61. Y.C. Lu, J.J. Shiau, R.S. Fiegelson, R.K. Route, J. Crystal Growth 102 (1990) 807.
62. A.A. Khan, W.P. Allred, B. Dean, S. Hooper, J.E. Hawkey, C.J. Johnson, J. Electron. Mater. 15 (1986) 181.
63. K.Y. Lay, D. Nichols, S. McDevitt, B.E. Bean, C.J. Johnson, J. Crystal Growth 86 (1988) 118.
64. M. Pfeiffer, M. Mühlberg, J. Crystal Growth 118 (1992) 269.
65. F.P. Doty, J.F. Butler, J.F. Schetzina, K.A. Bowers, J. Vac. Sci. Technol. B 10 (1992) 1418.
66. J.F. Butler, F.P. Doty, B. Apotovsky, J. Lajzerowicz, L. Verger, Mater. Sci. Eng. B 16 (1993) 291.
67. R. Triboulet, R. Legros, A. Heurtel, B. Sieber, G. Dieder, D. Imhoff, J. Crystal Growth 72 (1985) 90.
68. Ch. Ghaddar, Ch. Lee, S. Motakef, D. Gillies, J. Crystal Growth 205 (1999) 97.
69. M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K.W. Benz, W. Stadler, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6689.
70. O. Panchuk, A. Savitskiy, P. Fochuk, Ye. Nykonyuk, O. Parfenyuk, L. Shcherbak, M. Ilashchuk, L. Yatsunyk, P. Feychuk, J. Crystal Growth 197 (1999) 607.
71. R. Grill, I. Turkevych, J. Franc, E. Belas, P. Moravec, P. Höschl, phys. stat. sol. C 1 (2004) 727.
72. M. Fiederle, A. Fauler, J. Konrath, V. Babentsov, J. Franc, R.B. James, IEEE Trans. Nucl. Sci. 51 (2004) 1864.
73. M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.P. Konrath, Cryst. Res. Technol 7/8 (2003) 588.
74. M. Zha, F. Bissoli, L. Zanotti, C. Paorici, J. Mater. Process. Technol. 143/144 (2003) 425.
75. M. Zha, T. Görög, A. Zappettini, F. Bissoli, L. Zanotti, C. Paorici, J. Crystal Growth 234 (2002) 184.
76. A. Zappettini, T. Görög, M. Zha, L. Zanotti, G. Zuccalli, C. Paorici, J. Crystal Growth 214/215 (200) 14.

77. "Radiation detection and measurement", G. Knoll, Jhon Willey & Sons Inc., 3rd Ed., NY U.S.A., 2000.
78. J.Britt, C.S.Ferekides, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2851.
79. H. Ohyama, T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, M. Murozono, In: Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1997) Anaheim, California, (1997) 343.
80. Z.C. Feng, H.C. Chou, A. Rohatgi, G.K. Lim, A.T.S. Wee, K.L. Tan, J. Appl. Phys. 79 (1996) 2151.
81. R.B. Bylsma, P.M. Brindenbaugh, D.M. Olson, A.M. Glass, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 889.
82. G. Valley, M.B. Klein, Opt. Eng. 22 (1983) 704.
83. A. Zerrai, G. Marrackchi, G. Brémond, J.Y. Moisan, G. Martel, M. Gauneau, B. Lambert, P. Gravey, N. Wolffer, A. Aoudia, Y. Marfaing, R. Triboulet, J.M. Koebel, M. Hage-Ali, P. Siffert, J. Crystal Growth 161 (1996) 264.
84. G. Martel, N. Wolffer, J.Y. Moisan, P. Gravey, Opt. Lett. 20 (1995) 937.
85. P. Delaye, A. Blovin, L.A. de Montmortillon, I. Biaggio, D. Drolet, J.P. Monchalin, G. Roosen, Proc. SPIE 2782 (1986) 464.
86. P. Pogany, H.J. Eichler, J. Dziambor, V. Hagemann, V. Krishna, B. Smandek, App. Opt. 38 (1999) 516.

CAPITULO 3

ASPECTOS TEÓRICOS

El objetivo de este capítulo es recoger los aspectos teóricos más importantes involucrados en el desarrollo de la Tesis, en cuanto a las técnicas de crecimiento de cristales y la teoría actualmente aceptada de compensación eléctrica en CdTe, todo ello de gran utilidad para la presentación y discusión de los resultados experimentales. Para ello, debemos tener en cuenta que los resultados experimentales se separarán claramente en un capítulo dedicado exclusivamente al crecimiento de cristales de CdTe (Capítulo 5), tanto en fase vapor como a partir del fundido, y en otro capítulo dedicado al estudio del dopado del material con Bi (Capítulo 6).

En la sección 3.1 se presentan los aspectos teóricos más relevantes del fundamento de crecimiento de cristales, enfocado especialmente al crecimiento en fase vapor pero completamente válido también para el crecimiento a partir del fundido, cambiando simplemente la variable típicamente utilizada en fase vapor (presión, P) por la utilizada en fase líquida (temperatura, T), y por supuesto las propiedades asociadas (energías libres, entalpías, entropías, etc.). El objetivo de esta sección es repasar las consideraciones teóricas básicas del crecimiento, comenzando por la estabilidad de pequeños núcleos dentro de una fase vapor, la cinética de crecimiento de los mismos y la posterior propagación de las superficies del cristal a partir de estos núcleos. Se ha elegido desarrollar este tema desde el punto de vista del crecimiento a partir del vapor debido a que se utilizará mayoritariamente durante el estudio de los cristales preparados por el método Markov.

Seguidamente se analiza el Método de Markov, enfocado hacia los fenómenos de transferencia en el sistema (masa, calor y momento,) para poder estimar diversos parámetros tales como la velocidad de crecimiento, la velocidad del flujo de vapor, etc. Estos aspectos teóricos serán utilizados en el capítulo de resultados experimentales

de crecimiento de cristales de CdTe para modelar las propiedades de transporte de masa y calor en el sistema. Se incluye además una breve discusión sobre la generación de defectos durante el crecimiento en fase vapor.

En el apartado 3.2, teniendo en cuenta que la teoría general de crecimiento de cristales ya ha sido presentada para el caso de crecimiento en fase vapor, se recogen las consideraciones teóricas concernientes a la historia del fundido en el crecimiento Bridgman y su influencia sobre las propiedades del cristal. En particular se diserta sobre la estimación de parámetros muy importantes para el crecimiento como lo son: el gradiente de temperatura axial, la velocidad de crecimiento y el sobreenfriamiento constitucional. Además se incluye un apartado sobre la formación de defectos estructurales relacionados con los parámetros de crecimiento anteriormente discutidos.

Finalmente, **en la sección 3.3 se revisa el estado actual de la teoría de compensación eléctrica en CdTe** que se utilizará en el capítulo de resultados experimentales sobre el dopado del material con Bi, para comprender el efecto del metal pesado en las propiedades eléctricas del material.

3.1. Fundamentos del crecimiento a partir de la fase vapor: extensión al caso del CdTe

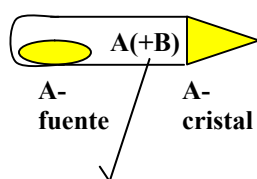
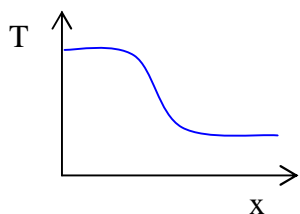
En los siguientes apartados se recogen las consideraciones teóricas más importantes sobre el crecimiento de cristales, enfocados particularmente al caso de crecimiento a partir de la fase vapor y basados en las Refs. [1-3], pero como se comentara anteriormente completamente válido también para el crecimiento a partir del fundido.

La cristalización de diferentes materiales a partir de la fase vapor ha ganado gran importancia en los últimos años fundamentalmente en la preparación de películas delgadas epitaxiales y policristalinas de semiconductores, aislantes y metales, así como también en el crecimiento de algunos semiconductores en volumen (semiconductores II-VI y yoduro de mercurio principalmente) [1]. El crecimiento se lleva a cabo típicamente en sistemas cerrados o semi-cerrados.

Dependiendo de las propiedades del material, en particular de su presión de vapor, existen cuatro grandes grupos de técnicas dentro del crecimiento en fase vapor, que pueden aplicarse a cada caso. En la Figura 3.1 se presenta un esquema de estas cuatro variaciones, junto con los perfiles típicos de temperatura que se utilizan en cada

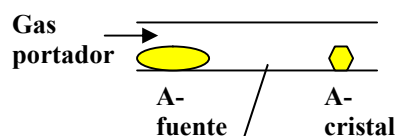
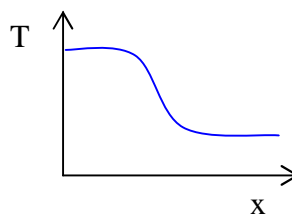
una de ellas y a continuación se prosigue con un comentario acerca de sus características.

(a) PVT



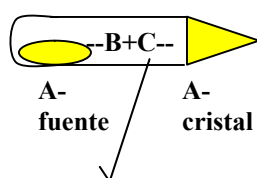
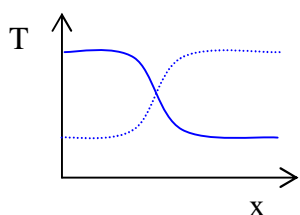
Vapor puro o mezcla de gases no reactiva

(c) PVD



Mezcla de gases no reactiva

(b) CVT



Mezcla reactiva de gases

(d) CVD

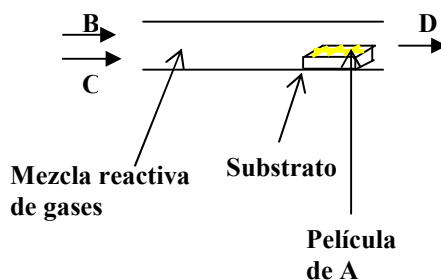
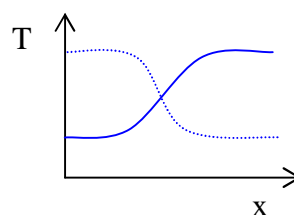


Figura 3.1. Métodos de crecimiento a partir de la fase vapor más utilizados y sus correspondientes perfiles de temperatura. (a) PVT: sublimación y recrystalización de una fuente de material A. (b) CVT: reacción de un sólido A con un vapor B para formar un producto volátil C y reacción inversa para formar nuevamente el sólido A en una zona a diferente temperatura; líneas sólida y punteada para reacción de transporte endotérmica y exotérmica respectivamente. (c) PVD: transferencia de gas A mediante un gas portador (saturado) a áreas más frías. (d) CVD: reacción de gases (ejemplo B y C) en una zona de reacción caliente, para formar el sólido A y productos gaseosos (D); líneas sólida y punteada para reacción de deposición endotérmica y exotérmica respectivamente.

Si la presión de un material a la temperatura deseada de crecimiento es igual o mayor a 10^{-2} mmHg, entonces dicho material puede ser eficientemente crecido por Transporte Físico de Vapor (PVT del inglés physical vapor transport). Si la presión de vapor es muy baja ($<10^{-2}$ mmHg), la velocidad de crecimiento será entonces muy baja también, utilizándose en ese caso una reacción reversible entre el material sólido y un gas de transporte que resulta en productos volátiles y se habla entonces de transporte químico de vapor (CVT del inglés chemical vapor transport). El crecimiento de películas delgadas por otra parte, es típicamente realizada en un sistema de flujo abierto, denominado deposición física del vapor (PVD del inglés physical vapor deposition), donde el transporte desde la fuente a la región de crecimiento es asistido por un flujo de un gas portador (típicamente un gas inerte), o también la deposición química de vapor (CVD del inglés chemical vapor deposition) donde una mezcla de gases reacciona sobre un sustrato caliente.

Ocasionalmente han sido utilizados sistemas con flujo abierto para el crecimiento de cristales en volumen. Existe un gran número de compilaciones de técnicas experimentales y modelos teóricos de estos y otros procesos de crecimiento de vapor, pero en el presente capítulo nos centraremos en los aspectos teóricos fundamentales del crecimiento de cristales, para posteriormente aplicarlo a las técnicas de Markov (que puede englobarse dentro de las técnicas de transporte físico del vapor) y la de Bridgman a partir del fundido.

La rápida expansión del uso de técnicas de crecimiento a partir de la fase vapor se debe a las ventajas que presenta frente a los métodos clásicos a partir del fundido. Debido a que las temperaturas de crecimiento son generalmente menores, algunos materiales que descomponen a temperaturas por debajo de la de fusión o que poseen transiciones estructurales de fase sólido-sólido, pueden ser preparados con relativa facilidad. A bajas temperaturas, son además más fáciles de obtener condiciones de alta pureza debido a: (a) la reducción en la difusión de las impurezas desde el material fuente, (b) la reducción de la velocidad de reacción con las paredes de las ampollas, (c) el aumento de la segregación de las impurezas en la interfase de crecimiento, y (d) la separación efectiva de especies con baja presión de vapor durante el transporte (compuestos con Carbono por ejemplo). Además, puede obtenerse más fácilmente bajos gradientes de temperatura y, por lo tanto, bajos gradientes de tensiones asociadas a dichos gradientes térmicos que conducen a una reducción en la densidad de dislocaciones.

A continuación discutiremos sobre la teoría general de nucleación y crecimiento de cristales, enfocada en particular al crecimiento en volumen a partir de la fase vapor. Para ello seguiremos el orden lógico de un crecimiento de cristales comenzando en la

sección 3.1.1 con la sobresaturación y el sobrecalentamiento del vapor (fuerzas que dirigen el crecimiento). Una vez definidos los parámetros termodinámicos que gobiernan el crecimiento, estudiaremos la formación de núcleos de crecimiento (nucleación) en la sección 3.1.2, mejor dicho la estabilidad de pequeños núcleos dentro de una fase vapor. Determinados los criterios esenciales para que un pequeño núcleo (o agregado de átomos o moléculas) sea estable, desarrollaremos las ecuaciones que gobiernan la cinética de formación de los mismos. Con ambos conceptos (termodinámico y cinético) describiremos el crecimiento de las superficies del núcleo estable para formar un cristal en volumen en la sección 3.1.3. Dada la importancia que tienen en este paso los procesos de transferencia de calor, momento y masa durante el crecimiento, en la sección 3.1.4 se presentan sus fundamentos, esta vez sí, enfocados exclusivamente al sistema Markov.

3.1.1. Sobresaturación y Sobrecalentamiento: las fuerzas básicas para el crecimiento de cristales

Centrémonos en el caso presentado en la Figura 3.1a. En este, el flujo incidente de átomos o moléculas (R) por unidad de área y de tiempo, es decir el flujo de material desde la fuente a la zona de crecimiento, varía con la presión de vapor P de acuerdo con la teoría cinética de los gases según [1,2]:

$$R = (2\pi mkT)^{1/2} P \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde m es la masa molecular o atómica del gas, k es la constante de los gases por molécula y T la temperatura absoluta. Por otro lado, la presión en el equilibrio P_∞ de un vapor con su fase sólida correspondiente, puede ser escrita como (para el equilibrio con un líquido es idéntica pero utilizando λ_{LV}):

$$P_\infty = A.e^{\frac{-\lambda_{SV}}{kT}} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde para cualquier rango limitado de temperatura, A es una constante y λ_{SV} es el calor latente de condensación. Esta relación se presenta en la gráfica de la Figura 3.2, representado por el punto b(P_b, T_b). Es evidente que en tales condiciones, es decir una fase sólida o líquida expuesta a una presión P_∞ ni crecerá ni se

evaporará; esta es una condición de equilibrio en la cual la fase vapor está saturada respecto a la fase condensada. Si incrementamos la presión del vapor hasta un valor P_a , como se representa por el punto $a(P_a, T_b)$ en la Figura 3.2; el vapor en este caso está supersaturado con respecto a la fase sólida a temperatura T_b , la cual como vimos tiene una presión de equilibrio P_b . La relación $P_a/P_b = \alpha$ es la relación de saturación y $(\alpha - 1)$ es la sobresaturación del sistema.

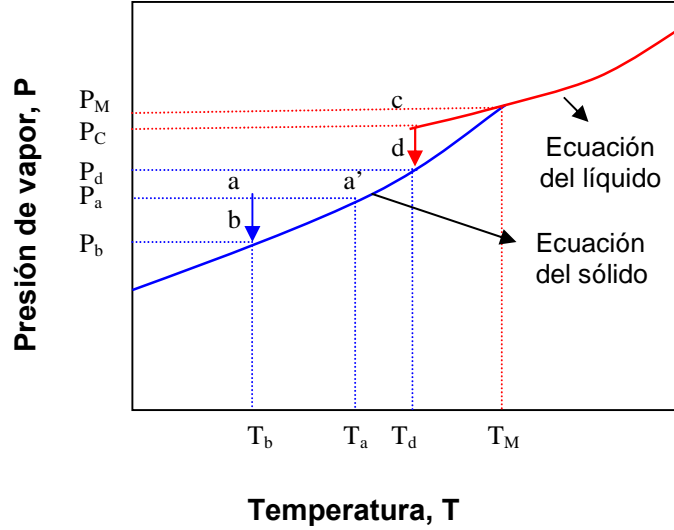


Figura 3.2. Relación Presión de vapor-Temperatura ilustrando la condensación de un sólido desde el líquido (líneas punteadas rojas) y vapor (líneas punteadas azules).

Dijimos que a T_b el sólido está en equilibrio con el vapor a la presión P_b y tiene el mismo potencial químico. La fuerza que dirige la condensación a lo largo de la trayectoria $a(P_a, T_b) \rightarrow b(P_b, T_b)$ (marcado con la flecha azul en la Figura 3.2) es lógicamente la diferencia de energía libre por átomo G_v , entre los vapores a presión P_a y P_b que viene dada por [1]:

$$G_v = kT_b \int_{P_a}^{P_b} \frac{dP}{P} = -kT_b \ln \frac{P_a}{P_b} = -kT_b \ln \alpha \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde, como puede apreciarse en la Figura 3.2 la presión incidente P_a proviene de una fuente sólida o líquida a más alta temperatura que T_b . Si el área de la fuente es muy grande comparada con el área de condensación, entonces el vapor a P_a debe estar en equilibrio con el sólido a temperatura T_a , representado por el punto $a'(P_a, T_a)$ en la Figura 3.2. Por lo tanto, utilizando la ecuación 3.2:

$$\alpha = \frac{P_a}{P_b} = e^{\left[\lambda_{SV} \left(\frac{1}{kT_b} - \frac{1}{kT_a} \right) \right]} \quad \text{Ec. 3.4}$$

$$y \quad G_v = - \frac{\lambda_{SV} (T_a - T_b)}{T_a} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Esta es entonces la fuerza termodinámica que dirige el crecimiento a partir de la fase vapor, dependiente únicamente de la diferencia de temperatura entre la fuente de material (T_a) y la temperatura de equilibrio (T_b) a una presión dada del sistema, y del calor de sublimación del material (λ_{SV}).

3.1.2. Nucleación

3.1.2.1. La Estabilidad de pequeños núcleos: el punto de vista clásico

Una vez definidos los parámetros que conducen la condensación de un vapor y permiten el crecimiento de un cristal a partir de dicha fase, vamos a introducirnos ahora en las primeras etapas del crecimiento: la nucleación.

Si estamos frente a una sobresaturación en un sistema formado por un sólido y su vapor, la condensación de éste último necesariamente ocurre, formándose pequeños agregados llamados núcleos (estos pueden estar formados por átomos, moléculas o agregados de átomos propiamente dichos). Una vez formados y estabilizados los núcleos, se produce el crecimiento de los mismos hasta formar un gran volumen de fase condensada (cristal). La formación del cristal, se entiende fácilmente si tenemos en cuenta que los pequeños agregados separadamente, son menos estables respecto a un gran volumen de fase condensada.

Pero centrémonos entonces en el proceso que nos interesa: la nucleación, el cual puede tratarse desde dos puntos de vista: el clásico y el atomístico. A continuación se discutirán las generalidades de ambos puntos de vista, comenzando por el clásico. Nuestro problema se reduce entonces a estudiar termodinámicamente el proceso de nucleación para entender cuando es favorable la formación de tales estructuras, es decir, cuales son las condiciones que se deben cumplir para que un agregado de átomos o moléculas en estado sólido sea estable, dentro de una fase vapor o líquida. Clásicamente, la energía libre (G_i) y estabilidad de pequeños núcleos está expresada en términos de sus volúmenes y energías de superficie las cuales son

evaluadas utilizando parámetros del material en volumen [4-5]. Comencemos evaluando la energía libre de formación G_i de un agregado de i átomos (o moléculas), que puede ser escrita como la suma de tres términos:

$$G_i = G_v(i) + G_s(i) + G_c \quad \text{Ec. 3.6}$$

Donde $G_v(i)$ es la diferencia de energía libre entre i átomos libres e i átomos de un material en volumen condensado, $G_s(i)$ es la energía consumida en crear la superficie del núcleo (también llamado clúster), es decir la energía necesaria para enlazar los i átomos a la superficie del clúster. El tercer término (G_c) tiene un origen mecánico-estadístico y usualmente es conocido como el término de Lothe-Pound [6] y está relacionado con los grados de libertad rotacionales y traslacionales de un núcleo aislado, aunque no se profundizará más en ello. Cabe acotar entonces, que el agregado de i átomos será estable cuando la energía de formación G_i sea menor que cero y por lo tanto debemos ser capaces de poder evaluar las tres energías, para decidir cuando un núcleo sobrevivirá dentro de una fase vapor.

Podemos intentar obtener una primera expresión para G_c considerando que para un único átomo aislado ($G_i = 0$) la ecuación 3.6 se expresa como:

$$0 = G_v(1) + G_s(1) + G_c \quad \text{Ec. 3.7}$$

Si recordamos que $G_s(i)$ está relacionado con el enlace de los átomos en la superficie del clúster, para un solo átomo el cual no tiene energía de enlace, $G_s(1)$ es igual simplemente al calor latente λ , o sea $G_s(1) = \lambda$ y combinando con la Ec. 3.7 tenemos entonces:

$$G_c = -G_v - \lambda \quad \text{Ec. 3.8}$$

Con lo que substituyendo G_v por la Ec. 3.3 y P_∞ por la Ec. 3.2 podemos obtener el valor de G_c .

$$G_c = kT \ln(P/A) \quad \text{Ec. 3.9}$$

Por lo tanto, en resumen, la energía libre de formación de un clúster está determinada por tres términos: el primero relacionado con la diferencia de energía libre

entre los átomos libres y esos mismos átomos formando un clúster (G_v); el segundo con la energía de enlace de dichos átomos a la superficie del clúster (G_s) y el último a los grados de libertad rotacionales y traslacionales del clúster (G_c). En el caso que G_i sea menor que cero, entonces el núcleo será estable y podrá crecer.

3.1.2.2. La energía de formación de núcleos cristalinos: el punto de vista atomístico

Para núcleos cristalinos, la forma de dicho núcleo que minimiza la energía de la superficie en el equilibrio depende de la estructura cristalina. Por otra parte, la energía de enlace de los átomos a la superficie de un núcleo cristalino depende de su ambiente y en consecuencia, la estabilidad de un núcleo depende de la configuración de los átomos así como también de su tamaño. Intentaremos en esta sección utilizando estos conceptos dar una forma más completa a la energía de formación del núcleo G_i .

Como ejemplo consideremos una estructura cúbica simple con energía de enlace entre átomos vecinos ϕ y por lo tanto con un calor latente $\lambda = 3\phi$ con respecto a la fase madre, la cual puede ser líquido o vapor (ver una simple explicación de esto último en Ref. [1]).

Por cada enlace libre que tengamos en la superficie de nuestro clúster, la energía superficial se verá incrementada en $\phi/2$. Esto es fácil de entender si notamos que en la ruptura del enlace, la mitad de la energía del mismo se va con el átomo que escapa de la superficie (o el átomo que no está presente) y la otra mitad se queda en la propia superficie. Podemos evaluar entonces la energía de la superficie de un clúster con i átomos como:

$$G_s = i\lambda - E_i \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde E_i es la energía de enlace entre dichos i átomos que evidentemente es proporcional a ϕ . Es decir, la energía de la superficie será el calor latente correspondiente a los i átomos libres (Ec. 3.8), menos la energía necesaria para enlazarlos (E_i) y formar el clúster. Entonces, escribiendo $G_v(i)$ como iG_v , G_c a partir de la Ec. 3.8, G_s con la Ec. 3.10 y combinando con la Ec. 3.6 tenemos [1]:

$$G_i = (i-1).(G_v + \lambda) - E_i \quad \text{Ec. 3.11}$$

Por lo tanto hemos arribado a una expresión para la energía libre de formación de un clúster de i átomos (G_i), donde todas las variables pueden ser conocidas para un material dado y en condiciones fijas.

Alternativamente al tratamiento anterior, se puede utilizar la evaluación clásica de G_i , similar a la que se usa para explicar un núcleo líquido. Si tratamos cada núcleo formado por i átomos como un cubo de lado $i^{2/3}$ y por lo tanto área superficial $6i^{2/3}$ de unidad atómica, entonces tendremos que la energía superficial en el núcleo (σ) se puede expresar como:

$$\sigma = \phi/2 = \lambda/6 \quad \text{Ec. 3.12}$$

De donde la energía libre de la superficie será igual al área de la superficie por la energía superficial según:

$$G_s(i) = 6i^{2/3}\sigma = i^{2/3}\lambda \quad \text{Ec. 3.13}$$

y por lo tanto:

$$G_i = (i-1)G_v + (i^{2/3} - 1)\lambda \quad \text{Ec. 3.14}$$

Por lo que si $E_f = 0$, tanto la Ec. 3.11 y la 3.14 dan $G_i = 0$ cuando $i = 1$.

Para aclarar un poco más el tratamiento teórico presentado arriba, podemos tomar como ejemplo numérico tres valores de G_v (-0.7λ , -0.4λ y -0.2λ), correspondientes a alta, moderada y baja sobresaturación respectivamente. A partir de las Ec. 3.11 y 3.14 podemos evaluar G_i en función de i . En la Figura 3.3 se presenta G_i en unidades de λ para estos tres casos. Para cada valor de G_v , el tratamiento clásico de G_i (siguiendo la Ec. 3.14) tiene un solo máximo mientras que el tratamiento atomístico (Ec. 3.11) presenta un máximo absoluto al mismo valor de i , el cual es el valor del tamaño crítico i^* . Este tamaño crítico, representa la cantidad de átomos o agregados necesarios para que el núcleo sea estable. Cuando $G_v = 0.7\lambda$, $i^* = 1$, cuando $G_v = 0.4$, $i^* = 5$ y cuando $G_v = 0.2$, $i^* = 39$. Es decir, dada una sobresaturación del sistema existe un tamaño crítico (i^*) a partir del cual el núcleo es termodinámicamente estable ($G_i < 0$). Para valores menores el núcleo es inestable y puede bien seguir creciendo hasta ser estable, o desaparecer disolviéndose en la fase madre.

El tratamiento atomístico presenta además mínimos correspondientes a cada vez que se completa un plano de átomos sucesivos, y máximos para el primer átomo de cada nuevo plano.

Cuantitativamente, la supresión de los máximos que predice el tratamiento atomístico depende de λ/kT , de i y de la estructura cristalina. Cuando i es muy grande, por ejemplo para cristales que crecen en forma adecuada a partir de nucleación tri-dimensional, los máximos no son suprimidos cuando $\lambda/kT > 3$, y a baja sobresaturación esto representa una barrera significativa para la nucleación de nuevas capas atómicas en planos cristalinos completos. Cuando i es pequeño, la evaluación de G_i por los dos modelos (clásico y atomístico) está en substancial acuerdo para todos los valores de λ/kT . Esto implica que en este caso, la formulación clásica de G_i con la energía de superficie $G_s(i)$ expresada en términos de $i^{2/3}\lambda$, puede ser utilizada con gran exactitud.

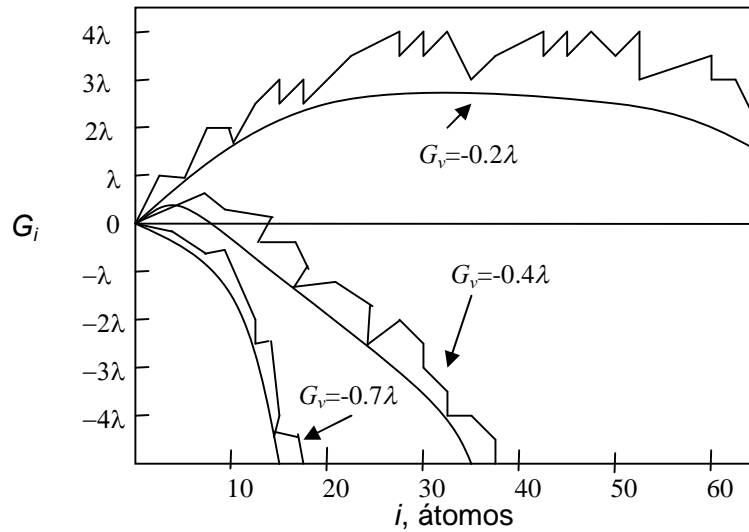


Figura 3.3. Energía libre de formación G_i de un núcleo tridimensional de i átomos como función de i y de la energía libre de volumen G_v . G_i y G_v están ambos en unidades de calor latente λ . La curva dentada es una evaluación simple del modelo atomístico (Ec. 3.11) y la curva suave por el modelo clásico (Ec. 3.14).

3.1.2.3. La velocidad de nucleación

Una vez establecidas las condiciones necesarias para que el proceso de nucleación proceda, esto significa: las condiciones termodinámicas para las cuales los núcleos son estables; el siguiente paso es estudiar la cinética de nucleación es decir, si siendo termodinámicamente favorable, es cinéticamente factible. Para núcleos cristalinos como ya vimos, la forma del mismo en el equilibrio que se obtiene cuando se minimiza la energía de la superficie, depende de la estructura. Los núcleos mas grandes que el tamaño crítico (i^*) tienen más probabilidad de crecer que de disminuir su tamaño y desaparecer. Como una primera aproximación, la velocidad de formación de un núcleo estable (J^*) es la velocidad de la transición $i^* \rightarrow i^* + 1$ y evidentemente es proporcional a la superficie del núcleo, a la velocidad de suministro de átomos desde la fuente y a la concentración de los mismos, y está dada por [1]:

$$J^* = S^* \Omega^{2/3} R N_i^* \quad \text{Ec. 3.15}$$

Siendo R la velocidad de suministro de monómeros por unidad de área, N_i^* es la concentración de átomos o monómeros presentes y $S^* \Omega^{2/3}$ es la superficie de un núcleo, siendo para un núcleo esférico $S^* = (36\pi)^{1/3} i^{2/3} = 4,8 i^{2/3}$. La Ec. 3.15 debe ser corregida por tres posibles fenómenos: por el posible agotamiento del flujo de monómeros N_i^* , por la formación de núcleos estables por debajo del valor de equilibrio y por el decaimiento de núcleos supercríticos. Si bien no profundizaremos en su desarrollo, el factor de corrección ha sido evaluado por Zeldovich [7], y es aproximadamente $Z = (G^*/3\pi kT)^{1/2} / i^*$, con G^* el valor de energía libre correspondiente al número de átomos crítico i^* . Z y S^* pueden ser evaluadas para cada caso específico, pero para nuestro propósito podemos considerar que $G^* \sim 3\pi kT$ y que ZS^* es del orden de la unidad. Substituyendo el valor de N^* (similar a Ec. 3.2):

$$J^* = R N \Omega^{2/3} e^{\frac{-G^*}{kT}} \quad \text{Ec. 3.16}$$

Para condensación en la fase vapor, que es el caso que nos interesa, R está dado por la ecuación Ec. 3.1 por lo que:

$$J^* = \frac{P^2 \Omega^{2/3}}{(2\pi m)^{1/2} (kT)^{3/2}} e^{\frac{-G^*}{kT}} \quad \text{Ec. 3.17}$$

Una vez obtenida una expresión para la velocidad de nucleación, examinaremos su relación con los tamaños críticos y su dependencia con α y G_v . Los tres parámetros relevantes del material para la cristalización son el calor latente λ , la temperatura de crecimiento T_g la cual debe estar por debajo del punto de fusión T_M y la energía de formación de la superficie σ . Es más conveniente agruparlos en relaciones adimensionales como las siguientes: λ/kT_g y σ/α .

Para el crecimiento en fase vapor, λ_{sv} es un valor generalmente conocido y se puede asumir que T_g está justo por debajo de T_M . Por otro lado, la energía de formación de la superficie σ generalmente puede medirse.

Finalmente se ha demostrado que la variación de la relación σ/α , entre distintos sistemas de crecimiento y entre diferentes materiales, es responsable de las diferencias en el comportamiento de nucleación para valores similares de λ/kT [1] y por lo tanto éste último parámetro es el más importante. Para la nucleación a partir de la fase vapor, λ/kT es grande (generalmente mayor que 10), lo que implica que para este tipo de crecimiento se requiera una alta sobresaturación y el tamaño crítico de núcleo suele ser pequeño.

En conclusión, para el crecimiento a partir de la fase vapor, se necesitan sobresaturaciones considerables, lo que implica una alta velocidad de nucleación y un pequeño tamaño crítico de núcleo. Por lo tanto, el control del proceso de nucleación pasa a ser de una importancia clave, ya que generalmente el sistema está expuesto a una formación incontrolada de núcleos.

En este sentido, el crecimiento por el método de Markov para el CdTe ofrece una ventaja clara como el uso de un germen. Este impide la nucleación espuria, seleccionando naturalmente ciertas direcciones de crecimiento y evitando la formación incontrolada de núcleos. Como veremos más adelante, trabajaremos en condiciones de λ/kT mucho mayores a 10 (del orden de 30), por lo que cabe esperar un valor de radio crítico de núcleo (i^*) muy pequeño, y por lo tanto la probable formación de gran cantidad de núcleos.

3.1.3. Desarrollo de las superficies del cristal

Una vez comprendido el proceso de nucleación es decir, las condiciones bajo las cuales un núcleo es estable y la velocidad mediante la cual se desarrolla, podemos estudiar cómo a partir de allí crecen las superficies del cristal. El formalismo matemático involucrado en el proceso de desarrollo de una superficie ha sido presentado por Burton, Cabrera y Frank [8] y extendido por Lewis [9] y Jackson [10], pero en este breve apartado nos remitiremos a una descripción cualitativa de este tema.

Para obtener un monocristal es necesario que el crecimiento ocurra sin formación de nuevos núcleos; esto se puede asociar lógicamente a la necesidad de una baja sobresaturación, ya que las altas sobresaturaciones favorecen la supervivencia de núcleos. Sin embargo, como vimos en la sección 3.1.2.2 por el método atomístico, al completarse un plano se genera una barrera de energía (ver Figura 3.3), pudiendo llegar a impedir el progreso del crecimiento en caso que la sobresaturación sea baja.

Se necesita por lo tanto superar esta barrera de energía para comenzar de nuevo a completar otro plano y que el crecimiento prosiga. Podemos considerar entonces dos tipos de crecimiento una vez que el núcleo es estable: un crecimiento a través de planos lisos, sin impedimentos cuando esta barrera de potencial es baja, y un crecimiento a través de planos abruptos, cuando la barrera de potencial es alta y por lo tanto debe acumularse una sobresaturación significativa para que el crecimiento continúe. Solamente si el crecimiento por planos lisos está impedido, el crecimiento procederá entonces por pasos más abruptos o bucles.

Inspeccionando la superficie del cristal, podemos reconocer el tipo de crecimiento. Si procede por planos suaves, generalmente observamos una superficie también muy suave, caracterizada por pasos del tamaño de micras, mientras que si el crecimiento es por planos abruptos observamos una superficie altamente defectuosa, generalmente decorada con pasos de crecimiento en forma de terrazas [11]. En CdTe el tipo de crecimiento es muy sensible a la sobresaturación, observándose ambos tipos de crecimiento en cristales preparados en un rango estrecho de velocidades de crecimiento (entre 2 y 0.1 mm/día) [11]. Finalmente, también es posible encontrar un tipo de crecimiento mediante dislocaciones en forma de tornillo [8], ya que en caso de verse altamente impedido el crecimiento a partir de superficies suaves, se forma dicha dislocación permitiendo el ensamble de átomos y el desarrollo de las superficies del cristal. Este tipo de crecimiento también ha sido observado en CdTe [11].

3.1.4 Fenómenos de Transporte en el crecimiento de cristales por métodos en fase vapor semi-abiertos

Una vez repasados los procesos que controlan la primera etapa del crecimiento a partir de la fase vapor (y a partir de cualquier otra fase), es decir la nucleación y el desarrollo de los primeros planos del cristal que serán de gran utilidad en la comprensión de los resultados experimentales, a continuación se repasan los conceptos fundamentales de los fenómenos macroscópicos involucrados en los procesos de transferencia en el sistema, para un cristal que está creciendo.

El punto clave para el crecimiento de cristales a partir de la fase vapor es el control de los procesos de transporte de los gases involucrados en el sistema. Pequeños cambios en la estequiometría del material fuente, pueden resultar en la formación de barreras de difusión que limiten la velocidad de crecimiento y puedan incluso llegar a detenerlo. A continuación se presentan las ecuaciones que gobiernan el transporte de calor, momento y fundamentalmente de masa aplicadas al crecimiento en fase vapor, punto de partida para las simulaciones numéricas, que han evidenciado los diferentes regímenes para el crecimiento de cristales de CdTe estudiados durante la presente Tesis, y su efecto sobre la morfología y la calidad de los materiales obtenidos.

3.1.4.1. Fenómenos de Transferencia de calor

Si bien el estudio de la transferencia de calor en el sistema Markov en principio no tiene un papel fundamental en la comprensión y control de los parámetros de crecimiento, está justificada por la complejidad del sistema calefactor y la necesidad de tener datos fiables sobre el campo de temperaturas en el sistema. Estos son imprescindibles para estudiar posteriormente los fenómenos de transferencia de masa.

Por otra parte, si bien también es cierto que generalmente los procesos en fase vapor ocurren en régimen difusivo [11], es decir en un régimen de transporte de momento laminar, se han observado diferentes imperfecciones en los cristales preparados por estas técnicas que difícilmente pueden explicarse mediante un modelo simplemente difusivo [11]. En este caso, debido a que dichos defectos han sido asociados con regímenes que se apartan del laminar, podría ser de especial utilidad un estudio del tema para entender casos extremos en el crecimiento a partir de fase vapor, donde el régimen difusivo no es capaz de explicar ciertas observaciones experimentales.

Para el estudio teórico de la transferencia de calor en el sistema, se ha desarrollado primero un modelo bidimensional del sistema Markov que coincide con el sistema experimental empleado durante el transcurso de la Tesis. En la Figura 3.4a se puede observar dicho modelo con sus correspondientes medidas, desarrollado con el programa GAMBIT 4.0 en la Ref. [12]. En primera instancia si realizamos el balance de calor en el sistema, vemos que se reduce a comprender que el calor generado por la resistencia (el horno, Q_H) es consumido en dos sumideros: uno de ellos representado por el propio sistema, es decir el calor necesario para calentar el sistema de crecimiento (Q_S), y el otro sumidero viene representado por las pérdidas al ambiente (Q_{PA}). El balance de calor queda entonces:

$$Q_H = Q_S + Q_{PA} \quad \text{Ec. 3.18}$$

El objetivo por supuesto es determinar el campo de temperaturas en nuestro sistema, para ello debemos ser capaces de evaluar cada una de estas cantidades.

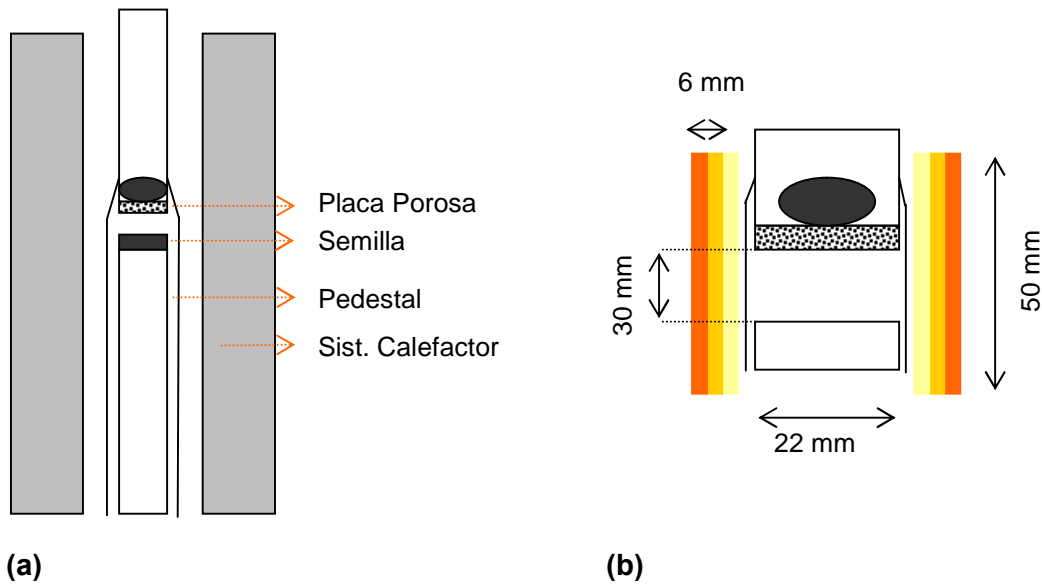


Figura 3.4. Esquema del sistema Markov. a – Esquema del sistema completo con sus componentes más importantes, b. detalle de la cámara de crecimiento, donde en naranja se observan las diferentes capas de protector [12].

Siendo Q_H el calor generado por la resistencia podemos determinarlo mediante:

$$Q_H = R(T).i^2.\sen^2(\theta) \quad \text{Ec. 3.19}$$

Donde $R(T)$ es el valor de la resistencia del horno que es función de la temperatura, i es la corriente que circula por dicha resistencia y θ el desfase entre corriente y voltaje (típicamente $\sin(\theta) = 0.96$). Evidentemente la complejidad en hallar el calor total entregado por el horno radica en la imposibilidad de estimar $R(T)$. El segundo problema radica en entender y evaluar las diferentes contribuciones al término correspondiente al calentamiento del sistema (Q_s). Parte del calor entregado por la resistencia se utiliza en calentar el aire dentro del horno (Q_a), las paredes de cuarzo de la ampolla (Q_c), el gas dentro de la cámara de crecimiento (Q_g) y el propio cristal en crecimiento (Q_{crys}), todo ello en un sistema bidimensional, es decir en una primera aproximación:

$$Q_s(x, y) = Q_a(x, y) + Q_c(x, y) + Q_g(x, y) + Q_{crys}(x, y) \quad \text{Ec. 3.20}$$

$$\nabla Q_s(x, y) = m_a C_{v_a} \nabla T_a(x, y) + m_c C_{v_c} \nabla T_c(x, y) + m_g C_{v_g} \nabla T_g(x, y) + m_{crys} C_{v_{crys}} \nabla T_{crys}(x, y)$$

Ec. 3.21

Donde m es la masa de cada uno de los componentes del sistema y C_v su calor específico a volumen constante. Por último es necesario estimar las pérdidas de calor al ambiente y una primera aproximación se puede realizar, estimando las pérdidas de un cilindro cuya superficie se encuentra a una temperatura uniforme T_s , que se comporta como un cuerpo gris y con una temperatura ambiente T_A . Las ecuaciones para tal caso se presentan en la Ref. [13]. Sin embargo resolver esta ecuación, aunque sea en forma empírica es prácticamente imposible sin tener que realizar muchas aproximaciones. Dada su complejidad, para poder prescindir del balance de calor de la Ec. 3.21, se fija el gradiente de temperatura en la resistencia, es decir se ha medido exactamente en las condiciones de trabajo el gradiente de temperaturas en el horno y se ha impuesto dicho gradiente a la resistencia en el modelo. De esta forma evitamos tener que recurrir al balance y nos centramos en las ecuaciones de transferencia de calor.

Para el estudio de las ecuaciones de transferencia de calor solo se han tenido en cuenta los mecanismos de radiación y conducción, desechando la transferencia por convección pues complicaría de sobremanera el estudio. Un esquema detallado de la cámara de crecimiento se presenta en la Figura 3.4b. En ella se aprecia una de las modificaciones realizadas durante la presente Tesis, que consiste en la inclusión de un elemento protector entre la pared del horno y la ampolla de modo que se puede

fácilmente variar el gradiente de temperatura en la cámara de crecimiento, en particular conseguir reducirlo como se describirá oportunamente en el Capítulo 4.

Por lo tanto consideraremos que el calor se transfiere desde la pared del horno hacia el elemento protector solamente por radiación. Luego se transfiere por conducción dentro de este, por conducción en el cuarzo y finalmente por conducción también dentro del gas de la cámara, hasta el cristal. Las ecuaciones de transferencia pueden entonces desarrollarse en las diferentes partes del sistema, las cuales no se presentan aquí debido a que su desarrollo es complejo [13] y no aportan especial interés a los comentarios anteriores. Basta con mencionar que la transferencia de calor por conducción en las diferentes partes del sistema fue evaluada multiplicando la conductividad del material por el gradiente de temperatura y la transferencia por radiación utilizando la ecuación de Stefan-Boltzmann.

Una vez definido el sistema, impuestos los mecanismos de transferencia en cada una de las partes del mismo, el gradiente de temperatura en la resistencia (suponiendo que la misma se comporta como un cuerpo negro perfecto, y que los demás medios en el sistema son no-participativos, es decir solo absorben o transmiten pero no radian), se obtiene el gradiente de temperaturas bidimensional en todo el sistema utilizando el código comercial FIDAP 8.2.

Además de imponer el perfil de temperaturas en la resistencia, se ha supuesto como condición de borde que la temperatura en la pared exterior del horno es igual a la temperatura ambiente. En la Tabla 3.1 se recogen las propiedades más importantes de los diferentes materiales involucrados en el sistema, para la realización de las diferentes simulaciones numéricas. En la Figura 3.5 se presenta el perfil de temperaturas utilizado para la resistencia del horno y su aproximación teórica mediante un polinomio de tercer grado.

Material	Cond. Tér. (W/m.K)	Densidad (kg/m³)	Calor esp. (J/kg.K)	Viscosidad (10⁻⁴ Pa.s)	Exp. Vol. (K⁻¹)
Argon	0.01772	1.78	520	1.836	0.037
Aire	0.06754	0.3529	1142	0.415	0.034
Cuarzo	2	2200	710	---	---
Grafito	140	2267	710	---	---
Alumina	1.74	2200	836	---	---

Tabla 3.1. Propiedades físicas más importantes de los materiales involucrados en el sistema Markov.

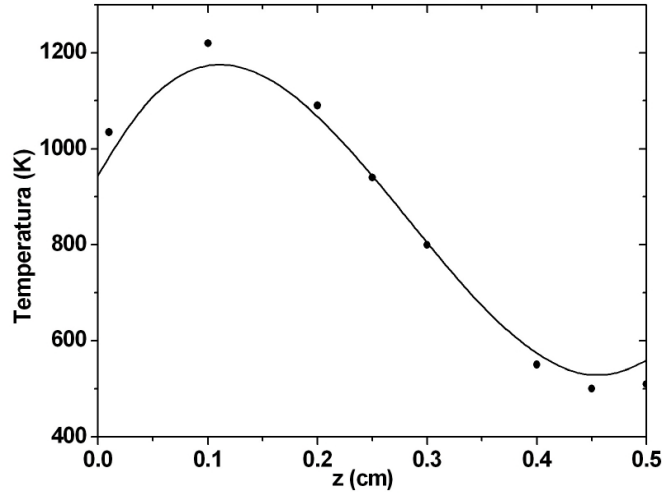


Figura 3.5. Perfil de temperaturas experimental del sistema Markov (puntos) y modelado mediante un polinomio de tercer grado (línea).

3.1.4.2. Transferencia de momento en el sistema

Nuevamente nos enfrentamos a un problema complejo cuando queremos analizar la transferencia de momento dentro de la cámara de crecimiento utilizada en el sistema Markov (ver Figura 3.4b). La solución exacta del problema se obtiene con las ecuaciones de Navier-Stock [14], que para el eje x (las expresiones son equivalentes para las otras dos dimensiones) en su forma diferencial se resumen como:

$$\rho \frac{Dv_x}{Dt} = \rho g_x + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \quad \text{Ec. 3.22}$$

La solución de las mismas nuevamente se realiza mediante el programa FIDAP 8.2, utilizando la aproximación de Boussinesq donde se asume que la densidad sólo depende de la temperatura. A partir de la solución de las Ec. 3.22 podemos obtener la velocidad del gas en cualquier punto de la cámara de crecimiento, utilizando como campo de temperaturas el obtenido a partir del estudio de la transferencia de calor en el sistema comentado en el apartado anterior.

Las propiedades utilizadas para la simulación se recogen en la Tabla 3.1, y como condiciones de borde se ha impuesto que la velocidad del gas en las paredes de la cámara de crecimiento es igual a cero y que la presión total de la cámara se mantiene constante e igual a 6000 Pa.

3.1.4.2. Transferencia de masa en el sistema

En la presente sección se considerarán los aspectos teóricos de la transferencia de masa en el sistema Markov, siguiendo básicamente el desarrollo presentado por Laasch et al. [15]. Se estudia solo la transferencia de masa dentro de la cámara de crecimiento ya que es la zona de mayor interés práctico; sin embargo siguiendo las conclusiones de las Ref. [15,16], el sistema Markov contiene una zona a baja temperatura llamada sumidero, cuya función principal es controlar la composición del vapor y la velocidad de crecimiento, y que no se tendrá en cuenta en la simulación del sistema ya que no afecta la transferencia de masa desde la fuente al cristal [15].

Un esquema del sistema a estudiar se presenta en la Figura 3.6 donde se destaca la fuente policristalina de CdTe, la placa de cuarzo poroso que controla en gran medida el flujo de masa, el espacio entre fuente y germen de CdTe, y el propio germen.

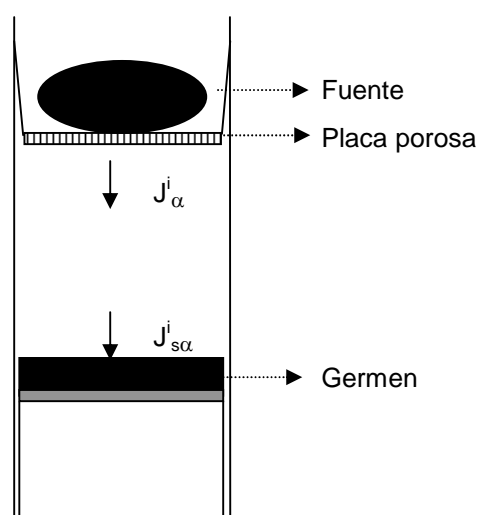


Figura 3.6. Esquema de la cámara de crecimiento del sistema Markov, donde se destaca el flujo de masa del componente α desde la fuente hacia el cristal (J_{α}^i) y el flujo del mismo componente sobre el cristal en equilibrio ($J_{s\alpha}^i$).

Para estudiar la transferencia de cada uno de los componentes desde la fuente hacia el germen, vamos a resolver las ecuaciones de transferencia para un sistema unidimensional y con flujo laminar, donde los componentes son Ar, Cd y Te_2 (todos en estado gaseoso evidentemente). Por lo tanto el flujo de un componente dado α (J_{α}^i) viene expresado como:

$$J_{\alpha}^i = C_{\alpha}(z)J^i - AMD_{\alpha} \frac{dC_{\alpha}(z)}{dz} \quad \text{Ec. 3.23}$$

Donde $C_{\alpha}(z)$ es la concentración del componente α (Cd, Te_2 o Ar), $J_i = \sum J_{\alpha}^i$ es el flujo total de masa, A es la sección de la ampolla, M el número total de moles por unidad de volumen y D_{α} es el coeficiente de difusión pseudo binario. La Ec. 3.23 nos indica que el flujo de un componente cualquiera del sistema viene dado por la contribución debida al flujo total de masa, menos la contribución debida a la difusión. En este sentido dichas contribuciones se sumarán o restarán dependiendo del signo del gradiente de concentración del componente α . Si resolvemos la ecuación diferencial de primer grado anterior 3.2.3, llegamos a una solución general del tipo [15]:

$$C_{\alpha}(z) = \left(C_{\alpha}(z_0) - \frac{J_{\alpha}^i}{J^i} \right) e^{(J^i \int_{z_0}^z \frac{dz}{AMD_{\alpha}})} + \frac{J_{\alpha}^i}{J^i} \quad \text{Ec. 3.24}$$

Suponiendo que la presión total (P) es constante, se puede vincular fácilmente la concentración de una especie (C_{α}) con su presión parcial (p_{α}) de acuerdo a: $p_{\alpha} = C_{\alpha}P$, mientras que la cantidad de un gas, suponiendo gas ideal la obtenemos como:

$$\int \frac{p_{\alpha}}{T} dV = n_{\alpha} R \quad \text{Ec. 3.25}$$

Una vez somos capaces de calcular la concentración de cada uno de los componentes, podemos expresarla en función de la presión parcial o del número de moles del mismo. Este representa entonces el flujo que llega desde la fuente a la superficie del germen, donde podemos suponer que se ha establecido el equilibrio sólido-vapor. Cabe destacar que dadas las características intrínsecas del método Markov (baja velocidad de crecimiento) podemos considerar que en todo momento estamos en quasi-equilibrio. Asumimos entonces, que la cantidad de vapor sublimado o condensado (J_{crist}^i) depende solamente de la desviación del equilibrio entre el CdTe sólido y $\text{Cd}_{(g)}$ y $\text{Te}_{2(g)}$, representado por la constante de equilibrio K_0 :

$$J_{cris}^i = J_{S,Cd}^i + 2J_{S,Te2}^i = q_{SV} \frac{K^i - K_0^i}{K_0^i} \quad \text{Ec. 3.26}$$

$$K^i = p_{Cd}^i \sqrt{p_{Te2}^i} \quad \text{Ec. 3.27}$$

Donde $J_{S\alpha}^i$ son los flujos de condensación o sublimación y q_{SV} es una constante cinética. El estado estacionario se alcanza cuando la relación de flujos parciales que abandona la fuente es exactamente igual a la que condensa en el cristal, es decir:

$$\frac{2J_{S,Te2}^i}{J_{S,Cd}^i + 2J_{S,Te2}^i} = \frac{N_{Te} - 2n_{Te2}}{N_{Cd} + N_{Te2} - n_{Cd} - 2n_{Te2}} \quad \text{Ec. 3.28}$$

Con N_{Cd} , N_{Te2} el número total de moles y n_{Cd} y n_{Te2} el número de moles en la fase vapor.

Finalmente debemos tener en cuenta las ecuaciones de continuidad de todos los componentes para completar el conjunto de ecuaciones necesario para resolver el sistema. La ecuación de continuidad para cada una de las especies viene dada por:

$$J_{S\alpha}^i + J_{\alpha}^{i-1} + J_{\alpha}^i = 0 \quad \text{Ec. 3.29}$$

Por lo tanto llegamos a un sistema de 9 ecuaciones (Ec. 3.24 para cada componente, Ec. 3.25 a 3.28 y Ec. 3.29 para cada componente) con 9 incógnitas (C_{Cd} , C_{Te2} , J_{Cd} , J_{Te2} , p_{Ar} , P , J_{SCd} , J_{STe2} , K_i). El sistema se resuelve por iteración para las diferentes condiciones impuestas, y una vez resuelto tenemos una de las variables fundamentales, J_{cris}^i que es el flujo de cristalización y se relaciona con la velocidad de crecimiento según:

$$v = \frac{J_{cris}^i Mm}{dA} \quad \text{Ec. 3.30}$$

Donde Mm es la masa molar del CdTe y d es la densidad del mismo (A es la sección de la ampolla como ya fuera definido).

3.1.5. Generación de defectos durante el crecimiento en fase vapor

En los siguientes apartados se revisan los defectos más comúnmente encontrados en los cristales crecidos a partir de la fase vapor, con especial énfasis en las condiciones de crecimiento bajo las cuales suelen generarse. En la sección dedicada a defectos en cristales crecidos a partir del fundido se abordará con más detalle la clasificación de los diferentes defectos según su dimensionalidad.

3.1.5.1. Propagación de defectos desde el germen

La calidad y orientación del germen influyen decisivamente en el proceso de crecimiento, siendo en muchos casos el determinante de la calidad cristalina. En este sentido se han identificado diferentes tipos de defectos estrechamente relacionados con el germen [11]. Por ejemplo cabe citar la formación de depresiones en la superficie (Figura 3.7a) que genera alta densidad de dislocaciones en el cristal, cuyo origen se debe a la coincidencia de la dirección del flujo de vapor con el eje cristalográfico del germen, para caras con bajo índice cristalográfico [17]. El mecanismo de formación de la depresión consiste en la generación de una zona muy plana en el cristal, orientada según un eje cristalográfico de bajo índice (generalmente (100)), lo que disminuye localmente la velocidad de crecimiento en dicha zona, incrementándola en sus alrededores (por aumento de la sobresaturación) y bajo estas condiciones, la formación de una depresión es inevitable. Para eliminar este tipo de defectos se deben utilizar gérmenes orientados con ejes cristalográficos de índices un poco mayores al (100), normalmente se utiliza la orientación (111) [17].

Si la velocidad de crecimiento es muy baja (por ejemplo por una sobre-presión en la cámara de crecimiento), se pueden generar inestabilidades asociadas a mecanismos microscópicos. Un ejemplo es la formación de surcos en la Figura 3.7b, que aparecen por la formación de micro-facetitas (nuevamente asociadas a superficies de bajo índice) las cuales generalmente incrementan la probabilidad de creación de dislocaciones y fronteras de grano de bajo ángulo [17].

Estas micro-facetitas o surcos en la superficie del cristal, se generan por condensación abrupta debido a la acumulación local de vapor. Al ser el flujo de material muy bajo, éste se acumula alcanzándose un estado metaestable. Alcanzada una sobresaturación alta, o por introducción de algún tipo de perturbación en el sistema, se produce una condensación espontánea generándose la micro-faceta. Para

evitar este tipo de defectos es indispensable la elección de gérmenes de alto índice cristalográfico, así como también el control estricto del flujo desde la fuente de material.

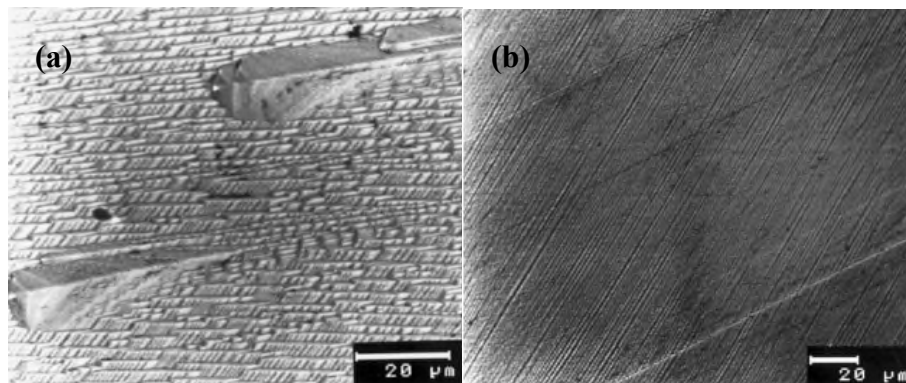


Figura 3.7. Dos tipos de defectos asociados con la orientación del germen: a – depresiones y b – patrón de surcos [17].

3.1.5.2. Formación de dislocaciones y fronteras de granos

La formación de dislocaciones en los cristales de CdTe a partir de la fase vapor, está mayoritariamente controlada por el proceso de enfriamiento del cristal, siempre y cuando el proceso de crecimiento se haya realizado bajo condiciones normales de gradientes de temperatura (10-15 K/cm). En caso que el cristal permanezca en contacto con las paredes de la ampolla (no es el caso generalmente del crecimiento Markov), esta circunstancia es otra fuente importante de generación de dislocaciones [11]. La densidad promedio de dislocaciones en cristales de CdTe crecidos a partir de la fase vapor suele ser de 10^5 cm^{-2} , llegando a 10^4 cm^{-2} en el mejor de los casos [11,15-17], para cristales que han sido preparados sin contacto con la ampolla y con una velocidad de enfriamiento del entorno de 10 K/h.

La formación de fronteras de grano en estas condiciones, está gobernada por la acumulación de dislocaciones cuando su densidad es elevada. Ambos tipos de defectos tienen un efecto negativo sobre las propiedades tanto ópticas como eléctricas del material.

3.2. Fundamentos del crecimiento de CdTe por el método de Bridgman

En los siguientes apartados se presenta una revisión de los fundamentos del crecimiento de CdTe por el método de Bridgman, donde se destaca la importancia del estado del fundido previo a la etapa de crecimiento del cristal. Estos comentarios serán la base y punto de partida para la propuesta experimental que se presentará en el capítulo 5, concerniente a la introducción de un paso de sobrecalentamiento del fundido previo al crecimiento del cristal.

3.2.1. Efectos sobre el crecimiento causados por el estado del fundido

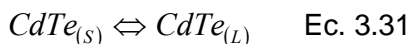
3.2.1.1. El estado fundido del CdTe

Una breve descripción de la Técnica Bridgman ha sido presentada en la sección 2.1.1.1, y será útil en todos estos apartados. Para el estudio de los procesos de crecimiento por el método de Bridgman las consideraciones acerca del estado del fundido son de enorme importancia. Es conocido que el estado líquido de los semiconductores II-VI muestra un alto grado de asociación [18,19], que tiene una gran influencia sobre la cinética de crecimiento y por lo tanto sobre la calidad del cristal. Por ejemplo, en el caso del crecimiento Bridgman en ausencia de germen, el comportamiento de la nucleación espontánea dependerá críticamente de la estructura del fundido.

A diferencia de otros semiconductores, los materiales II-VI y especialmente el CdTe muestran una marcada forma hiperbólica del líquido cerca del punto de fusión congruente (ver Figura 2.9). Esto implica que existe una fuerte interacción entre los átomos del sistema, que surge de la considerable contribución iónica a la energía de enlace. Debido a esto, la solidificación de este material está acompañada por un gran incremento en la energía libre del sistema [20].

El coeficiente de disociación en CdTe sobrecalentado apenas por encima del punto de fusión, es aproximadamente de 0.05 [19,21] y por ejemplo como contraste, en GaAs el grado de disociación es de 0.90. Debido a esta diferencia, es de esperar un comportamiento muy específico de cristalización del CdTe cerca del punto de

fusión. Este estado molecular del fundido de CdTe es estable para un importante sobrecalentamiento (más de 60 K), y puede ser representado como [20]:



Y por lo tanto, el proceso de fusión del CdTe puede ser considerado como una transición de un sólido semiconductor a un líquido semiconductor. En la Figura 3.8 se presenta la dependencia con la temperatura de la conductividad del CdTe. La baja conductividad para $T < T_F$ y el incremento posterior de la misma indican un típico comportamiento semiconductor del fundido, mientras que, el rápido aumento de σ en el punto de fusión debido a la generación de portadores libres, se explica por un efecto de comportamiento similar a un metal fundido. A partir de 1200 °C la conductividad del fundido comienza a incrementarse notablemente.

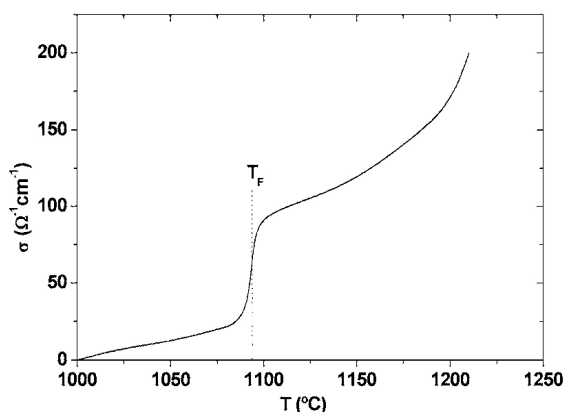


Figura 3.8. Evolución de la conductividad del CdTe en función de la temperatura, para temperaturas cercanas a la de fusión (T_F – temperatura de fusión, 1092 °C).

El carácter covalente de los enlaces (fundamentalmente del enlace Te-Te), ayudará en la formación de asociados tri-dimensionales (tetraedros por ejemplo), o bi-dimensionales (anillos, cadenas) en fundidos con temperatura apenas por encima del punto de fusión. Precisamente, la existencia de estos asociados promoverá la aparición de nuevas fases (por ejemplo precipitados de Te), durante la formación del cristal. Con temperaturas mayores (sobrecalentamiento del fundido generalmente a temperaturas cercanas a 1200 °C como se aprecia en la Figura 3.8), estos complejos pueden ser destruidos y por lo tanto evitarse la formación de precipitados de Te, o al menos disminuir su concentración.

Actualmente se sabe, que los anillos y cadenas de Te son los principales asociados que se forman en el CdTe fundido, que durante el crecimiento del cristal dan lugar a precipitados e inclusiones de Te que deterioran las propiedades eléctricas y ópticas del material. Se ha estimado que con un sobrecalentamiento de aproximadamente 100 K se reduce drásticamente la presencia de estos agregados [18].

3.2.1.2. Las relaciones entre el sobrecalentamiento-sobreenfriamiento del fundido

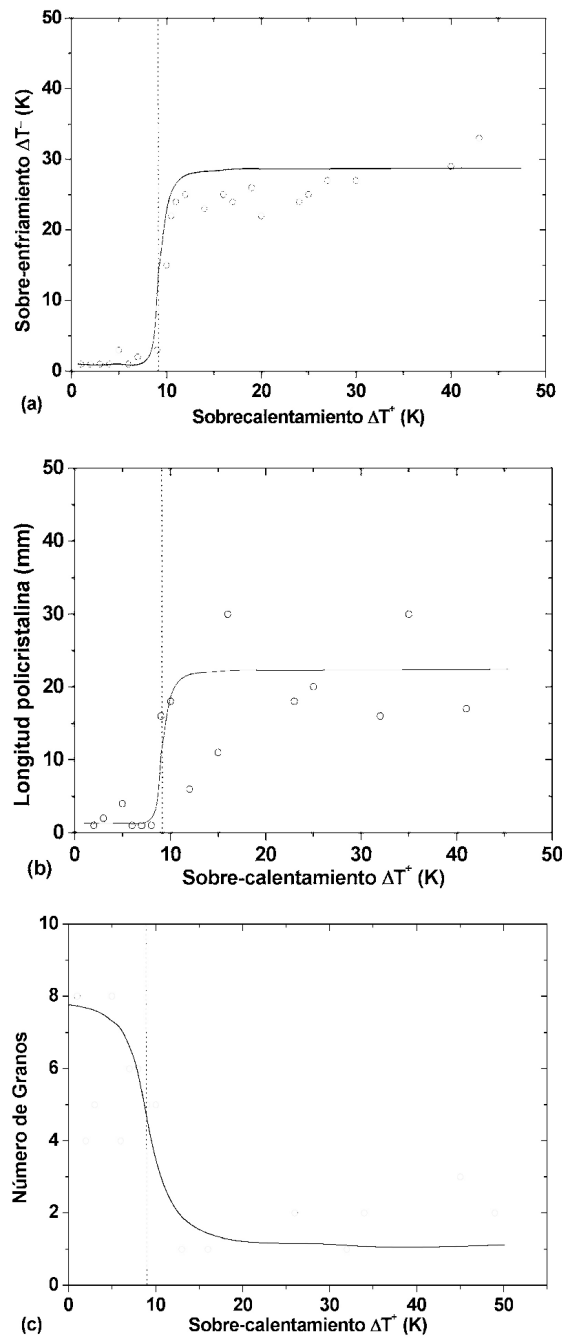
El sobreenfriamiento es la diferencia entre la temperatura de solidificación y la de fusión de un material y es una propiedad medible en todos los materiales altamente purificados. Típicamente, las temperaturas de sobreenfriamiento medidas para varios semiconductores muestran valores máximos de 10-50 K. Tomando como promedio un valor de sobreenfriamiento de 20K y un gradiente de temperatura axial de 10 K/cm (típico en un sistema Bridgman), se puede estimar que la longitud sobreenfriada es 2 cm para un crecimiento sin germen [18].

En vista de las correlaciones entre el grado de disociación del material involucrado en el proceso y la temperatura del fundido en el crecimiento Bridgman sin germen, se puede asumir que existe una dependencia entre la temperatura del fundido T_L antes de comenzar el crecimiento (sobrecalentamiento sobre el punto de fusión $\Delta T^+ = T_L - T_F$ siendo T_F el punto de fusión) y el de sobreenfriamiento del mismo ($\Delta T^- = T_F - T_S$, siendo T_S la temperatura de cristalización).

Han sido observadas importantes correlaciones entre el sobrecalentamiento y el sobreenfriamiento para el caso del CdTe [18].

Como norma general, puede alcanzarse un sobreenfriamiento de hasta 10 K si se somete el fundido a un sobrecalentamiento de 20 K [22]. En concreto, han sido reportados valores de sobreenfriamiento entre 8 a 68 K cuando el fundido es sometido a temperaturas de sobrecalentamiento entre 1100 °C y 1160 °C respectivamente.

Por lo tanto la relación entre el sobrecalentamiento – sobreenfriamiento en CdTe para cristales preparados por el método de Bridgman es de fundamental importancia para entender los procesos de nucleación, crecimiento y formación de defectos en el material. En este sentido se han llevado a cabo estudios sistemáticos resumidos por P. Rudolph [18] sobre dicha relación, y con el objetivo de evaluar sus efectos sobre las propiedades estructurales del cristal, en particular su influencia sobre la primera zona policristalina de este y el número de granos desarrollados luego. En las Figuras 3.9 se presentan las relaciones existentes entre todos estos parámetros (sobreenfriamiento, sobrecalentamiento, longitud policristalina y número de granos).

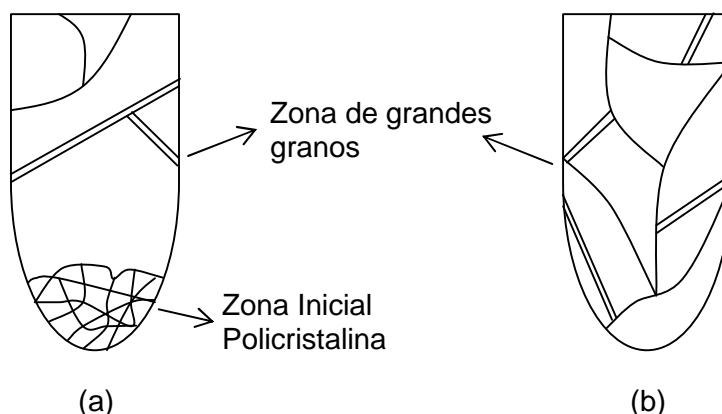


Figuras 3.9. Influencia del grado de sobrecalentamiento en varios parámetros del material: a. sobreenfriamiento, b. longitud de la zona policristalina y c. número de granos en el cristal [18].

Varias conclusiones importantes pueden extraerse de este estudio. Para bajos valores de sobrecalentamiento (< 9 K) no se observa sobreenfriamiento en el sistema. Valores de entre 9-10 K de sobrecalentamiento provocan un sobreenfriamiento de hasta 30 K (ver Figura 3.9a). Este comportamiento solo puede explicarse por una

alteración estructural del estado del fundido durante el proceso de calentamiento. El bajo grado de disociación a bajas temperaturas de sobre-calentamiento en CdTe, que resulta en la formación de complejos (tetraedros, anillos, cadenas), reduce la energía de nucleación y por lo tanto el sobreenfriamiento. Por el contrario para altos sobrecalentamientos la estructura del fundido se ve alterada, estando formada básicamente por pares CdTe mono-moleculares incrementándose la energía necesaria para la nucleación y explicando los altos valores de sobreenfriamiento.

Como puede apreciarse en las Figuras 3.9b y 3.9c, para bajos sobrecalentamientos la primera parte del cristal típicamente policristalina es prácticamente despreciable, pero luego se desarrolla una gran cantidad de granos. La situación es inversa para altos valores de sobrecalentamiento, precede una zona policristalina de 2 a 3 cm de longitud que luego da lugar a entre 1 y 3 granos. Para mayor claridad en las Figuras 3.10 se observan dos esquemas de la estructura de granos para un crecimiento con bajo y otro con alto sobrecalentamiento.



Figuras 3.10. Estructura de granos típica para cristales de CdTe crecidos usando: a. sobrecalentamiento alto (30K) y b. sobrecalentamiento bajo (5 K) [18].

3.2.1.3. Nucleación espontánea y uso de un germen orientado

Debido a la ineficiencia inicial que presenta el uso de un germen artificial en el caso del crecimiento de CdTe por el método de Bridgman, los procedimientos que no utilizan germen se utilizan con asiduidad concentrándose la atención en los procesos de auto-nucleación. La razón se encuentra en la tendencia del CdTe a la formación de fronteras de granos cuando se varía la sección de la ampolla de crecimiento (por ejemplo con el uso de partes cónicas), y el estado de asociación del fundido.

Debido a sus propiedades termo-mecánicas desfavorables (ver Tabla 2.4), los cristales de CdTe son preparados típicamente en condiciones de bajos gradientes de temperatura ($\sim 10 \text{ K cm}^{-1}$) para disminuir la densidad de dislocaciones y de fronteras de grano de bajo ángulo. En este caso, el principio del proceso de cristalización estará influenciado por un efecto de sobreenfriamiento que afectará además el proceso de nucleación.

Se han llevado a cabo varios trabajos para entender la relación entre el sobrecalentamiento del fundido y la nucleación [23-26]. Básicamente todos concuerdan en que utilizando altas temperaturas del fundido se obtiene el menor número de fronteras de granos y maclas y por lo tanto, una alta temperatura del fundido conduce a una mejor calidad del cristal, a pesar de la presencia de la región policristalina de nucleación espontánea (ver la Figura 3.10).

Por el contrario, un sobrecalentamiento bajo (menor a 10 K) no impide la formación de complejos en el fundido, reduciendo la energía de nucleación considerablemente y por lo tanto favoreciendo la formación de un crecimiento monocristalino desde el principio. Sin embargo estos asociados tienen una gran influencia sobre la cinética de crecimiento y la estabilidad morfológica de la interfase, aumentando la probabilidad de un crecimiento desorientado que finalmente resulta en una alta densidad de imperfecciones estructurales incluyendo fronteras de granos, maclas, etc.

En el caso de un sobrecalentamiento alto la destrucción térmica de los asociados en el fundido conduce a una alta densidad de núcleos formados espontáneamente en la zona inicial de la ampolla. Luego de un periodo transitorio, se alcanza un estado estable de cinética de crecimiento muy próximo al equilibrio resultando en un crecimiento más cercano al ideal (crecimiento atomístico). Evidentemente, todo esto es cierto si consideramos que la probabilidad de que se formen nuevamente los complejos cerca de la interfase de cristalización, una vez destruidos, es muy baja y que por lo tanto ésta no ocurre inmediatamente.

En cuanto a la orientación de los granos que se forman no hay actualmente una interpretación del todo satisfactoria sobre éste fenómeno. Debido a su alta simetría, ninguna de las orientaciones tiene especial preferencia sobre las demás y debe recurrirse a argumentos relacionados con la cinética de crecimiento para entender el proceso de orientación de los núcleos en CdTe. Nuevamente, la influencia de los complejos que se forman en el fundido afecta notablemente la velocidad de crecimiento en los distintos planos cristalográficos [18]. Debido a la diferente densidad de enlaces y morfología de cada plano, el efecto de los asociados (mono, bi o tridimensionales) cambia para cada orientación. Por ejemplo la presencia de

agregados mono o bidimensionales favorece el crecimiento en el plano (111), debido a la polaridad que presenta dicho plano como se explicara en el Capítulo anterior [18]. Es evidente que los planos de Te fácilmente incorporarán agregados mono-dimensionales (cadenas) o bi-dimensionales (anillos) del propio elemento, favoreciendo la velocidad de crecimiento en dicha dirección. Por lo tanto, se podría esperar que en el caso de nucleación accidental, tuviera preferencia la dirección (111) seleccionando por lo tanto los núcleos que se propagan en dicha dirección.

Para solucionar entonces el problema de nucleación espontánea el uso de un germen artificial orientado según las direcciones $\langle 111 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$, ha mostrado tener un éxito aceptable [27,28]. En este sentido, se han obtenido grandes segmentos monocristalinos utilizando este tipo de germen, aunque los experimentos no han tenido la suficiente reproducibilidad.

En cuanto a los procesos de auto-orientación, los cambios en diseño de la ampolla hacia formas cónicas en el extremo de la misma han fallado en mejorar la selección de orientación de granos. Este resultado sin embargo puede ser predecible, ya que debido a la baja conductividad térmica del CdTe se puede esperar un incremento en la concavidad de la superficie de crecimiento en la región cónica [29,30]. Durante estos estudios, se han utilizado ampollas con el fondo plano (o suavemente curvado) que han mostrado ser más efectivas para la selección de granos [18].

Por lo tanto, aún no ha sido adecuadamente resuelto el control reproducible del uso de gérmenes y crecimiento en una orientación específica en CdTe por el método de Bridgman. Las razones fundamentales, como ya se remarcara, son la presencia de asociados en el fundido de CdTe y la forma cóncava de la superficie de crecimiento (ver Figura 2.9) debida a la muy baja conductividad térmica del material.

3.2.2. Estimación de los parámetros más importantes para el crecimiento

Una vez comprendida la importancia del estado del fundido en el crecimiento de cristales de CdTe por el método de Bridgman, y de la relación entre propiedades del fundido y del sólido, a continuación se presentan los parámetros de crecimiento más importantes a tener en cuenta para poder diseñar un experimento de crecimiento por el método de Bridgman.

3.2.2.1. El gradiente de temperatura axial

El gradiente de temperatura axial debe estar fijado con absoluta precisión en el caso de CdTe, debido a su baja conductividad térmica y generalmente, el crecimiento de cristales de semiconductores a partir del fundido se realiza bajo condiciones de bajos gradientes de temperatura. Con el objetivo de minimizar las tensiones termo-mecánicas y la generación de dislocaciones, se utilizan gradientes de aproximadamente 10 K/cm.

De hecho, se han conseguido mejoras considerables en cuanto a la perfección estructural de los cristales de CdTe utilizando estos gradientes tan bajos de temperatura, con densidades de dislocaciones del orden de 10^4 cm^{-2} en el mejor de los casos [24,26,31,32].

Luego de la selección del gradiente axial óptimo para el crecimiento de CdTe por el método de Bridgman, deben ser tenidas en cuenta las siguientes consideraciones:

- i. para controlar el crecimiento, es aconsejable un sobrecalentamiento del fundido algo mayor a 10 K
- ii. debido a que el CdTe líquido tiene una mayor conductividad térmica (0.02 W/Kcm) que el sólido (0.01 W/Kcm) se debe establecer un gradiente de temperatura menor en el fundido que en el cristal, para mantener así el estado estacionario de transferencia de calor en el frente de cristalización
- iii. con el objetivo de disminuir las tensiones termo-mecánicas debe obtenerse un gradiente de temperatura aproximadamente constante inmediatamente después de la interfase de solidificación

Por lo tanto, cuanto menor sea el gradiente en el fundido con respecto al sólido mayor es la estabilidad del balance de calor a través de la interfase de crecimiento. Por ejemplo, se ha demostrado que existe un valor óptimo de relación entre el gradiente de temperatura en el sólido y el líquido, necesario para mantener un frente de cristalización plano y que tiene un valor aproximado de 0.3 [18]. En este caso, si asumimos un valor de gradiente de temperatura en la zona de cristalización es de 10 K/cm, obtenemos que el gradiente en el líquido debe ser aproximadamente de 3 K/cm, es decir muy bajo.

Para demostrar lo anteriormente expuesto, es decir que cuando la conductividad en el fundido es mayor que en el sólido, se requiere un gradiente muy bajo de temperatura en el primero, tenemos que tener en cuenta la distribución del

gradiente de temperaturas. En nuestro caso, es decir para crecimiento Bridgman donde generalmente tenemos una distribución de un gradiente brusco entre dos zonas de bajo gradiente de temperatura, ésta última se puede modelar empíricamente en función de la posición según [18]:

$$T(z) = T_C + 0.5(T_h - T_C) \left[\tanh\left(\frac{G_t}{0.5(T_h - T_C)}\right) z_t + 1 \right] \quad \text{Ec. 3.32}$$

Donde: T_C es la temperatura de la zona más fría, T_h es la temperatura de la zona más caliente, z_t es la posición axial, G_t es el valor gradiente en el punto z_t . La distribución del gradiente axial de temperatura puede obtenerse evidentemente diferenciando la ecuación 3.32, donde queda:

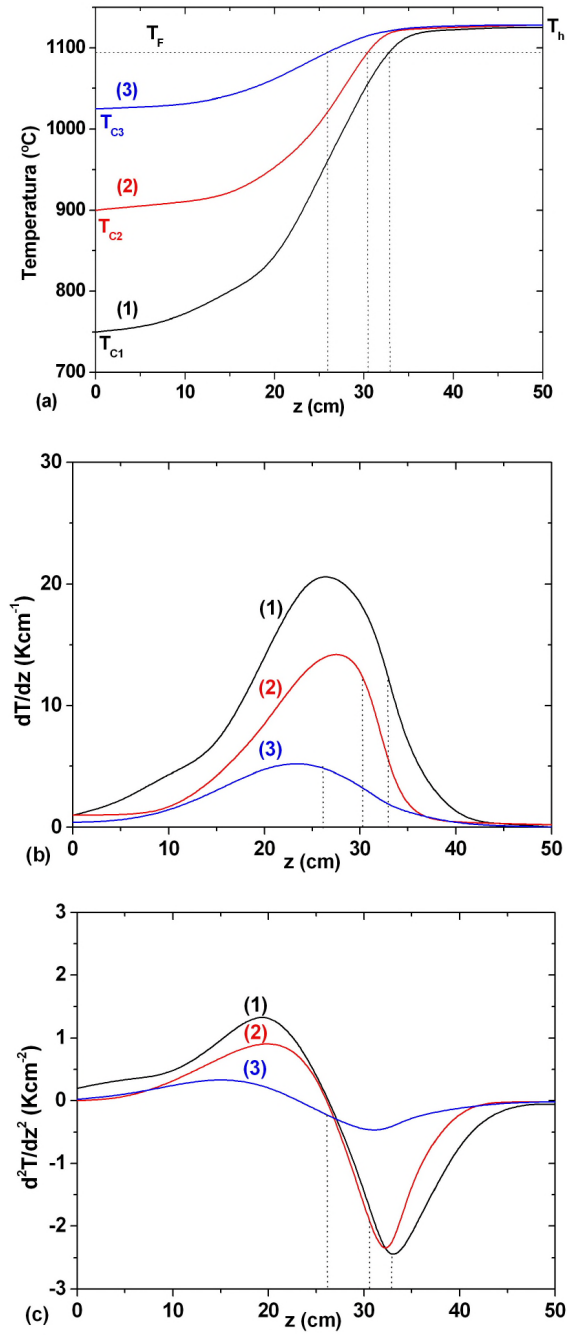
$$\frac{dT}{dz}(z) = G_t \cosh^2 \left[\frac{2G_t}{(T_h - T_C)} (z - z_t) \right] \quad \text{Ec. 3.33}$$

La derivada segunda es importante para estimar las tensiones termomecánicas, y está dada por:

$$\frac{d^2T}{dz^2}(z) = -4 \frac{G_t^2}{(T_h - T_C)} \tanh \left[\frac{2G_t}{T_h - T_C} (z - z_t) \right] \cosh^{-2} \left[\frac{2G_t}{T_h - T_C} (z - z_t) \right] \quad \text{Ec. 3.34}$$

En las Figuras 3.11 se presentan los perfiles dados por las Ec. 3.32 a 3.34 para tres diferentes distribuciones de temperatura axial tomando GS como 10 K/cm (curvas 1 y 2) y 5 K/cm (curva 3) respectivamente.

Es evidente que de acuerdo con la segunda derivada de la distribución de temperaturas (que se correlaciona con la distribución de tensiones térmicas), la situación más comprometida es aquella en la que el gradiente de temperatura en el sólido es máximo (curva 1). Obsérvese la presencia de un máximo muy pronunciado en la segunda derivada, justamente en la zona donde está el sólido recientemente cristalizado y en proceso de enfriamiento. Esto implica que se generarán altas tensiones térmicas en dicho caso (curva 1), afectando negativamente la calidad cristalina. Por lo tanto es fundamental que el máximo de temperatura correspondiente a la zona donde se enfría el cristal (T_C), se ajuste de modo de minimizar las tensiones térmicas.



Figuras 3.11. a. Distribución de temperatura axial, b. primera y c. segunda derivada, para tres perfiles diferentes de temperatura en un horno Bridgman.

3.2.2.2. La velocidad de crecimiento

Entre los parámetros fundamentales a tener en cuenta para diseñar un crecimiento Bridgman, la velocidad de crecimiento (v_G) ocupa un lugar preferencial. El valor de v_G viene determinado por los balances de calor y masa en la interfase sólido-líquido, así como también por la cinética de crecimiento. Suponiendo un semiconductor puro y utilizando la aproximación uniaxial del balance de calor (es decir suponiendo que la transferencia de calor se da en la dirección paralela al eje de crecimiento), podemos simplificar el sistema representado por la interfase como una caja negra donde el calor se conduce desde el líquido, se genera dentro debido al proceso de solidificación y sale del sistema debido a la conducción en el sólido (Figura 3.12).

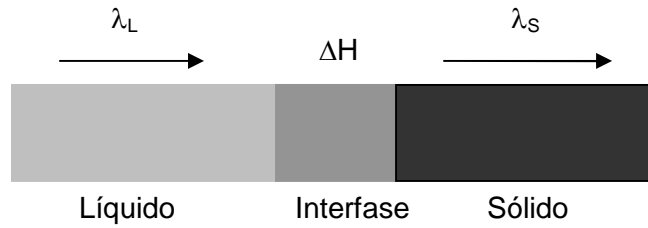


Figura 3.12. Esquema del proceso de solidificación donde se observa el calor que entra al sistema (λ_L), el que se genera (ΔH) y el que sale del mismo (λ_S).

Por lo tanto el balance de calor en el sistema es (E – entrada, S – salida y G – Generación de calor):

$$G = S - E \quad \text{Ec. 3.35}$$

La generación de calor está representada por el producto entre el flujo de masa que cristaliza y la entalpía de solidificación (ΔH), la salida de calor es el término conductivo en el sólido, es decir el producto de su conductividad (λ_S) por el gradiente de temperatura (dT_S/dz), mientras que la entrada de calor es el término conductivo en el líquido o sea su conductividad (λ_L) por el gradiente de temperatura (dT_L/dz) (despreciamos efectos de convección en la interfase, hipótesis totalmente válida ya que nos encontramos en la capa límite entre el sólido y el líquido y por lo tanto allí el régimen es laminar). Por lo tanto podemos describir la Ec. 3.35 como:

$$v\rho_s\Delta H = \lambda_s \frac{dT_s}{dz} - \lambda_L \frac{dT_L}{dz} \quad \text{Ec. 3.36}$$

Donde todos los parámetros han sido definidos previamente a excepción de v que es la velocidad de desplazamiento de la interfase y ρ_s que es la densidad del sólido. Evidentemente la velocidad de desplazamiento de la interfase es una cantidad difícilmente medible, y en nuestro caso el parámetro relacionado que podemos ajustar es la velocidad de desplazamiento de la ampolla (v_G). La relación que las vincula es que ésta última deberá ser siempre menor o igual a la velocidad de la interfase, debido al posible sobreenfriamiento del fundido y de esta forma estar en condiciones estables de crecimiento, por lo tanto debe cumplirse que: $v_G \leq v$. Despejando v en la Ec. 3.36 y sustituyendo por la desigualdad anterior llegamos a que:

$$v_G \leq \frac{1}{\Delta H\rho_s} \left(\lambda_s \frac{dT_s}{dz} - \lambda_L \frac{dT_L}{dz} \right) \quad \text{Ec. 3.37}$$

Una estimación de la máxima velocidad estable de crecimiento para CdTe dada por la Ec. 3.37, usando los parámetros presentados en el Capítulo 2, Tabla 2.4 y para varios gradientes de temperatura en el líquido y en el sólido se presenta en la Figura 3.13.

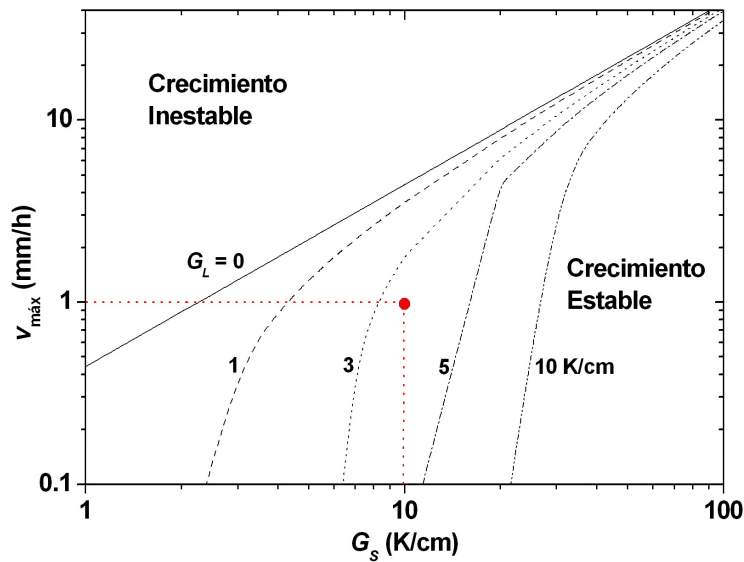


Figura 3.13. Velocidad máxima de crecimiento de CdTe como función del gradiente de temperatura axial en el sólido G_s y en el líquido G_L (0, 1, 3, 5 y 10 K/cm).

Como puede observarse, la velocidad de crecimiento es una función muy sensible al gradiente en el líquido (G_L), disminuyendo rápidamente cuando aumentamos este gradiente. Por ejemplo, nótese en la Figura 3.13 marcado con líneas rojas, como para un valor de gradiente en el sólido de 10 K/cm, se requiere un gradiente entre 3-4 K/cm en el líquido, para poder utilizar una velocidad de crecimiento de 1 mm/h.

3.2.2.3. El sobreenfriamiento constitucional

El crecimiento del cristal en la interfase sólido-líquido, no está solo determinado por los balances de calor y los procesos cinéticos; es necesario además considerar el transporte de masa en el caso de sistemas con desvíos en la estequiometría, o que incluyan dopantes o aleaciones. El transporte de dichos componentes en el frente de cristalización tiende a desestabilizar la interfase de crecimiento, incrementando la velocidad de crecimiento o disminuyendo el gradiente de temperatura en el fundido (sobreenfriamiento constitucional). En este caso las condiciones para un crecimiento morfológicamente estable, es decir con interfase plana, requiere el uso de parámetros del proceso como la velocidad de crecimiento diferentes a la crítica.

Si bien no profundizaremos en el detalle de la teoría, la estabilidad crítica de un frente de solidificación puede estimarse usando el criterio que conecta fenomenológicamente el crecimiento con los parámetros del proceso en la interfase, y viene dado por la siguiente expresión [18]:

$$\frac{G}{v} \geq \frac{mc_0}{D} \frac{(1-k)}{k} \quad \text{Ec. 3.38}$$

Donde G es el gradiente de temperatura del fundido en la interfase, v es la velocidad del frente de solidificación, m es la pendiente de la línea del líquido obtenido del diagrama de fases, c_0 es la concentración inicial del componente en exceso (por ejemplo un dopante), D es el coeficiente de difusión en el fundido y k es el coeficiente de segregación. Es evidente que la ecuación anterior es sólo válida en el caso de un régimen controlado por la difusión.

Por ello se ha desarrollado un criterio de estabilidad más avanzado, que tiene en cuenta los procesos de conducción en el sólido y en el fundido, obteniéndose una expresión para la velocidad crítica, (es decir de máxima velocidad de crecimiento en condiciones morfológicamente estables), de [18]:

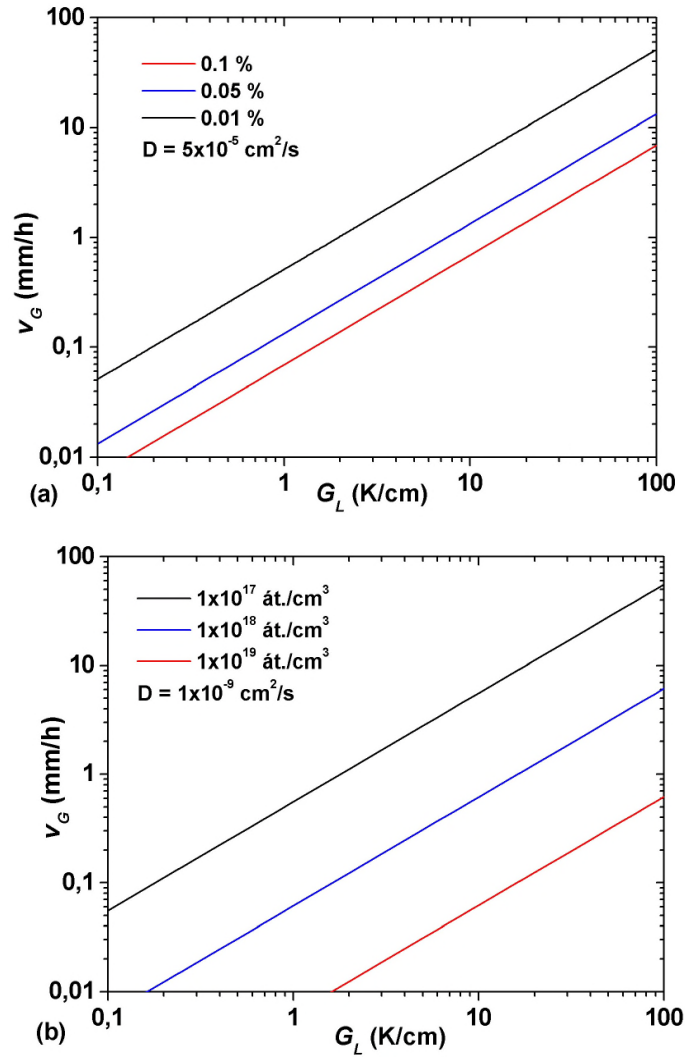
$$v \leq \frac{G(2\lambda_L / \lambda_S + \lambda_L)}{(1-k)mc_0 - \frac{\Delta H \rho_S}{\lambda_S + \lambda_L}} \quad \text{E. 3.39}$$

Donde todos los parámetros ya han sido explicados previamente. Todos los parámetros son conocidos excepto el coeficiente de segregación k , que depende del dopante, las condiciones de crecimiento, etc.

Para ejemplificar el efecto de la incorporación de un dopante en los parámetros de crecimiento, en las Figuras 3.14 se simula la velocidad crítica en función del gradiente en el fundido, variando la concentración del hipotético dopante (c_0) entre 0.1% y 0.01% en un caso (Figura 3.14a) y 10^{17} át./cm³ a 10^{19} át./cm³ en otro (Figura 3.14b), suponiendo un coeficiente de segregación $k = 1.5$ y para dos valores de coeficiente de difusión diferentes: $D = 5 \times 10^{-5}$ cm²/s (valor correspondiente a la difusión de Te en CdTe) y $D = 10^{-9}$ cm²/s (valor estimado del coeficiente de difusión del Bi en CdTe [35]) respectivamente. Tomamos estos dos casos ya que son de gran interés en la presente Tesis, debido a que como se verá en el Capítulo 6 el Bi es el dopante que se estudiará.

La velocidad crítica depende tanto de la concentración del dopante como del coeficiente de difusión del mismo, debido al efecto que tiene sobre el sobreenfriamiento constitucional como se comentara anteriormente. Al incrementar la concentración del dopante la velocidad crítica disminuye, lo cual implica que se deben utilizar menores velocidades de crecimiento para obtener cristales de calidad similar a la de un cristal sin dopar, preparado bajo las mismas condiciones. Comparando las Figuras 3.14a y 3.14b se concluye que el efecto del dopante depende fuertemente de su coeficiente de difusión.

El caso de la Figura 3.14a se corresponde muy aproximadamente con el de la difusión de Te en CdTe. Debido a que el exceso de Te que presenta el material en nuestro caso no excede generalmente el 0.01% observamos que la velocidad crítica de crecimiento para un gradiente de 5 K/cm (que como también veremos más adelante se ajusta al perfil de temperaturas del horno empleado durante los experimentos de crecimiento), es de 2 mm/h aproximadamente. La velocidad es muy similar en el caso del dopado con Bi en concentración de 1×10^{17} át./cm³.



Figuras 3.14. Velocidad crítica en función del gradiente de temperatura en el fundido: a. para un dopante con coeficiente de difusión $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y un rango de concentración entre 0.1 y 0.01 %, b. para un dopante con un coeficiente de difusión $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ y un rango de concentración entre 1×10^{17} y $1 \times 10^{19} \text{ átomos/cm}^3$.

Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de Bi vemos que la velocidad crítica disminuye drásticamente y que para concentraciones cercanas a $1 \times 10^{19} \text{ átomos/cm}^3$ se obtienen valores de velocidad crítica tan bajos como 0.03 mm/h. Considerando estos valores de velocidad tan bajos y las dificultades técnicas para conseguirlas, es necesario acotar las condiciones experimentales, ya que de lo contrario podrían aparecer inestabilidades morfológicas como segundas fases, que deterioran drásticamente la calidad del material. Sin embargo, en el caso de bajas concentraciones de Bi no existen tales dificultades tecnológicas, y se puede trabajar a velocidades cercanas a 1 mm/h.

3.2.3. Defectos estructurales y calidad cristalina

Finalmente, y una vez presentado el efecto que tienen las propiedades del fundido y del sólido en los parámetros de crecimiento, a continuación se recoge un compendio de los defectos estructurales más importantes que se observan en los cristales de CdTe obtenidos por el método de Bridgman, haciendo especial hincapié en su origen y relación con dichos parámetros.

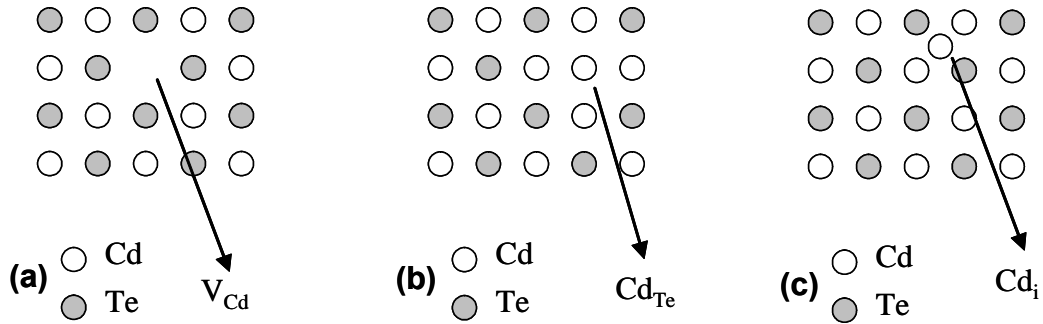
3.2.3.1. Defectos puntuales en CdTe

El problema más importante para el uso de CdTe en sus diferentes aplicaciones tecnológicas es el control de sus propiedades eléctricas, lo que requiere un preciso control en las condiciones de crecimiento del cristal y del dopado. Para esto, es esencial entender la naturaleza y distribución de los defectos puntuales que determinan estas propiedades, en particular la interacción entre los defectos intrínsecos y las impurezas durante y después del proceso de crecimiento.

Llamamos defectos intrínsecos a aquellos que involucran únicamente a los átomos constituyentes del CdTe. En base a esto, podemos dividirlos en tres tipos de defectos intrínsecos:

- **Vacante**: sitio de la red que debería estar ocupado por un átomo y que sin embargo se encuentra vacío. Las vacantes pueden ser tanto en sitios aniónicos como catiónicos
- **Anti-sitio**: sitio de la red que está ocupado por el átomo contrario, es decir en el caso del CdTe por ejemplo un sitio aniónico (perteneciente al Te) ocupado por un catión (Cd)
- **Intersticial**: cuando alguno de los átomos de la red ocupa una posición intersticial dentro de la red.

Para mayor claridad, en las Figuras 3.15 se muestran los tres tipos de defectos intrínsecos generados por el Cd en CdTe: vacante, anti-sitio e intersticial. El caso del Te es análogo.



Figuras 3.15. Defectos puntuales intrínsecos en CdTe: a. vacante, b. anti-sitio y c. intersticial.

En cuanto a los defectos extrínsecos, son aquellos generados por la incorporación de alguna impureza en la red de CdTe. Si la impureza ocupa un lugar que debería estar normalmente ocupado por uno de los constituyentes del compuesto, hablamos entonces de un defecto sustitucional. Es el caso por ejemplo del dopado con cloro, donde los átomos del cloro se introducen en sitios de telurio formando un defecto de estructura: Cl_{Te} . En este contexto, los anti-sitios descritos anteriormente se engloban dentro de este tipo de defecto, con la única diferencia que en el caso particular de un anti-sitio el átomo sustituyente es el opuesto. La otra opción para una impureza es ocupar los sitios intersticiales presentes en CdTe. Generalmente y debido al gran tamaño de los sitios intersticiales en CdTe, átomos pequeños como el del Li, Na o K suelen encontrarse en dichos sitios.

Todos estos tipos de defectos, generalmente introducen niveles discretos de energía dentro del band gap del CdTe, afectando los procesos de compensación eléctrica y por lo tanto cambiando drásticamente las propiedades eléctricas y ópticas del material. Por lo tanto la comprensión de dichos defectos así como también su control, son de importancia clave para la utilización del material en sus diferentes aplicaciones tecnológicas.

3.2.3.2. Defectos lineales: dislocaciones

Las tensiones generadas por diferencias térmicas son un problema muy común en el crecimiento de cristales y las dislocaciones pueden formarse como un resultado directo de las mismas. El crecimiento ideal, libre de todo tipo de tensiones es imposible de alcanzar en la práctica, debido a que los procesos de crecimiento ocurren normalmente bajo un gradiente de temperatura, por lo tanto este tipo de defectos siempre se encuentra presente en los materiales preparados a partir del fundido.

Existen dos mecanismos generales para la formación de una dislocación. El primero de estos mecanismos es el de Frank-Read [36,37] que puede observarse en la Figura 3.16. En este modelo un segmento de la dislocación se fija en uno de sus extremos, mientras que el otro se mueve sobre el plano bajo la existencia de un estrés desde los puntos marcados como **a** hasta **e** en la Figura. Por supuesto el proceso es repetitivo de modo que se generan gran número de dislocaciones.

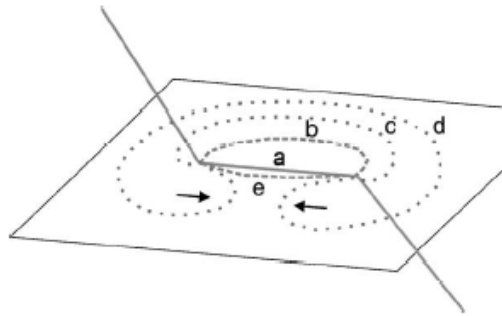


Figura 3.16. Generación de una dislocación por el mecanismo de Frank-Read.

En el segundo modelo, conocido como mecanismo de doble deslizamiento cruzado (Koeler y Orowan) [37-39], una dislocación de tornillo se mueve en su plano de deslizamiento tal y como se observa en la Figura 3.17. El deslizamiento cruzado de un segmento de longitud L resulta en dos codos (J) que actúan como un agente de fijación. El segmento entonces se propaga similarmente al mecanismo de Frank-Read.

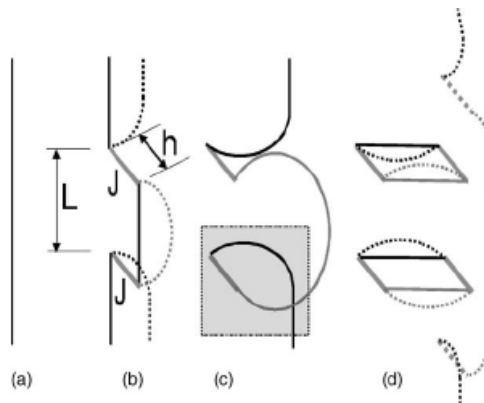


Figura 3.17. Formación de una dislocación por el mecanismo de Koeler y Orowan.

Retomando la relación existente entre defectos puntuales y dislocaciones, la acumulación y condensación de los primeros, genera zonas dentro del cristal

susceptibles de deformarse plásticamente y por lo tanto conducen a la generación de dislocaciones.

Para revelar este tipo de defectos, los métodos de ataque químico del material son los más utilizados. En estos métodos se emplea para atacar la superficie del material una solución química oxidante cuya composición depende del semiconductor, y las dislocaciones se revelan como figuras de ataque características (etch pits). El principio del método se basa en la mayor reactividad que presentan las dislocaciones con respecto a zonas del cristal libres de imperfecciones, por lo que son mucho más rápidamente atacadas generándose las ya nombradas figuras de ataque. Del estudio de la geometría particular de cada etch pit, del ordenamiento de los mismos y de la densidad se pueden extraer importantes conclusiones acerca de la calidad del material. El proceso de revelado de dislocaciones en CdTe se comentará en el capítulo siguiente en la sección 4.2.2.

3.2.3.3. Defectos bidimensionales: formación de sub-granos y maclas

La aparición de una red de sub-granos desplazados cierto ángulo unos de otros, que no presentan una relación cristalográfica definida, es uno de los defectos más serios en los semiconductores. Es muy común en los cristales de CdTe crecidos por el método de Bridgman la aparición de una estructura de sub-granos en la cual granos adyacentes de entre 50-1000 μm en tamaño están desorientados entre 10-100 segundos de arco. En la Figura 3.18 se puede apreciar la estructura de sub-granos de un cristal de CdTe donde se destaca una zona con un claro arreglo poligonal de las fronteras (A) y una zona adyacente del mismo cristal sin estructura definida (B). Dos son los principales orígenes de la formación de una red de sub-granos: las inestabilidades morfológicas en la interfase de crecimiento y las tensiones térmicas introducidas inmediatamente después de la solidificación.

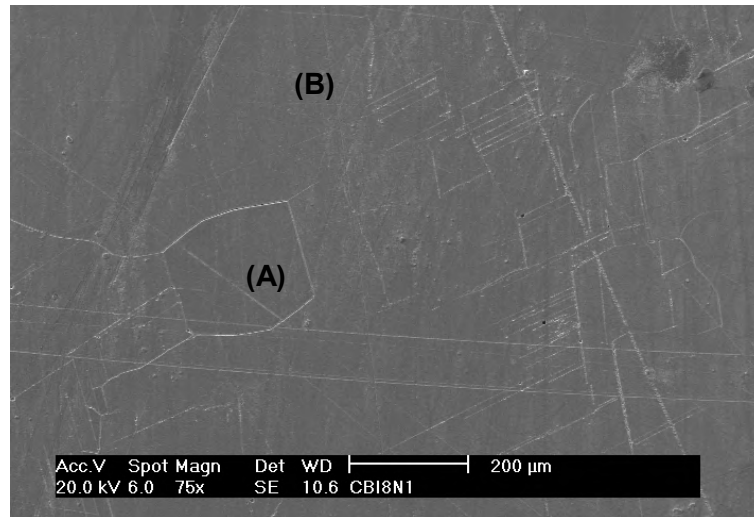


Figura 3.18. Estructura de sub-granos en un cristal de CdTe preparado por el método de Bridgman, revelada por ataque químico.

Para minimizar la formación de este tipo de estructuras que deterioran la calidad del cristal, se deben controlar cuatro factores que son los que resultan más importantes a la hora de evitar estos defectos. Estos son: i. el gradiente axial de temperatura cerca de la interfase, ii. las tensiones mecánicas entre el cristal y la ampolla, iii. la velocidad de enfriamiento del cristal y iv. la estructura del fundido [18]. A continuación se comenta brevemente cada uno de ellos.

i. El efecto del gradiente térmico axial sobre la estructura de sub-granos ha sido ampliamente estudiado [31,40]. Para altos gradientes de temperatura ($> 10 \text{ K/cm}$) se observa una distorsión de la red de largo alcance, formándose una estructura de granos con un tamaño promedio de $500 \mu\text{m}$ hasta 1 mm y desorientados entre 30 a 120 segundos de arco. Disminuyendo el gradiente de temperatura a $(4\text{-}5 \text{ K/cm})$, se logra prácticamente eliminar dicha estructura. En particular la densidad de etch pits, íntimamente ligada a la presencia de estructura de sub-granos disminuye drásticamente más de un orden de magnitud desde 10^6 cm^{-2} hasta menos de 10^5 cm^{-2} . Es evidente entonces que el gradiente de temperatura es uno de los factores que presentan mayor influencia en la densidad de dislocaciones y su distribución en CdTe.

ii. La relación entre el estrés mecánico y la generación de dislocaciones ha sido especialmente estudiada por Sen et al. [41]. Se ha observado que la densidad de etch pits asociada con la estructura de sub-granos cerca de la superficie del cristal adyacente a la pared de la ampolla es considerablemente mayor que la observada en el centro del cristal.

iii. Además, la velocidad de enfriamiento después del crecimiento también afecta considerablemente la calidad cristalina [24]. Para velocidades menores a 10 K/h

generalmente están ausentes las estructuras de bajo ángulo y los cristales están prácticamente libres de estrés.

iv. Finalmente la estructura del fundido juega un papel decisivo, ya que la formación de precipitados de Te debido a la presencia de agregados de este elemento, induce la formación de vacantes de Cd. Estas vacantes generalmente inducen a la formación de dislocaciones, que en gran densidad pueden formar una frontera de grano.

Teniendo en cuenta todo lo mencionado anteriormente, prevenir la formación de estructuras de granos requiere una combinación de varios parámetros de crecimiento, que podrían resumirse en los siguientes: un sobrecalentamiento del fundido mayor a 10 K por encima del punto de fusión previo al proceso de crecimiento, una interfase sólido-líquido plana o suavemente convexa, una alta estabilidad de la temperatura con el tiempo, un gradiente axial de temperatura muy bajo en la interfase, bajas velocidades de crecimiento y minimizar el estrés mecánico en la región adyacente a la pared de la ampolla de crecimiento.

Por otra parte, la formación de maclas en CdTe es un problema muy frecuente. En este punto es conveniente resaltar la distinción entre fronteras de grano y maclas. En el primer caso, no existe una relación cristalográfica entre ambas partes del cristal. En el segundo caso, el cristal contiene regiones cuya estructura atómica, siendo uniforme en cada región, están mutuamente relacionadas por alguna ley bien definida, es decir existe una relación cristalográfica reconocible entre ambas partes.

Uno de los inconvenientes más importantes de las fronteras de maclas, es que suelen ser regiones donde se concentran precipitados e inclusiones, deteriorando las propiedades ópticas y eléctricas del material.

Existen varias relaciones cristalográficas que comúnmente vinculan a una macla con su red original: un cambio en la secuencia de apilamiento en los planos $\{111\}$, una rotación de la macla con respecto al cristal de 180° respecto al eje $\langle 111 \rangle$, o una rotación de la macla respecto al cristal de $70^\circ 32'$ o de $250^\circ 32'$ alrededor del eje $\langle 110 \rangle$ [18].

El hecho que en el caso del CdTe la formación de maclas sea tan importante, es debido fundamentalmente a la naturaleza intrínseca del enlace entre Cd y Te, relacionada a su alto grado de ionicidad. Una posible explicación sobre este fenómeno puede obtenerse teniendo en cuenta que a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$, la estructura zinc-blenda se describe por una secuencia de apilamiento ABCABC, etc., de los sitios en la red. La transferencia de carga entre átomos, resultado del incremento de la ionicidad del enlace, induce a una fuerza de atracción culombiana entre los átomos ubicados en los sitios A y C, tendiendo a parecerse a una secuencia ABABABAB que

corresponde a la estructura hexagonal o a un plano de una macla, si se ve afectado solo un plano o un grupo limitado de ellos.

3.2.3.4. Defectos tri-dimensionales: precipitados e inclusiones en CdTe

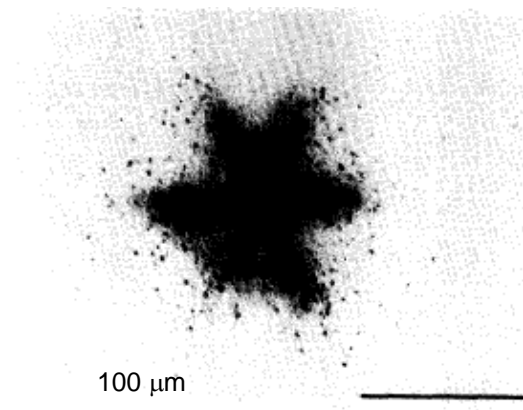
Un especial interés presenta el estudio de defectos tridimensionales en CdTe, como las inclusiones y los precipitados, debido a la importancia que tienen en el efecto sobre las propiedades del material. Actualmente, hay un gran desafío tecnológico en el desarrollo de nuevas metodologías que minimicen la creación de este tipo de defectos durante el crecimiento de cristales de CdTe.

La solidificación a partir de un fundido rico en Te (como es normalmente el caso de la preparación de cristales de CdTe por el método de Bridgman), resulta en la generación de estos dos tipos de imperfecciones: inclusiones y precipitados. En este punto es importante hacer una distinción entre ambos ya que no solamente se diferencian en su tamaño y morfología, sino tal vez más importante en su origen.

Las inclusiones se originan como resultado de una inestabilidad morfológica en la interfase de crecimiento. El fundido rico en Te es capturado desde la capa de difusión y se va acumulando delante de la interfase. Típicamente presentan diámetros de entre 1 a 2 μm , pero pueden llegar a ser de hasta 30 μm [18,24,41].

Los precipitados crecen en el sólido debido al carácter retrógrado de la línea del sólido en el diagrama de fases del CdTe, para composiciones ricas en Te y ocurre a menores temperaturas que la de fusión (ver proyección T-x en la Figura 2.5). No es fácil distinguir generalmente entre ambos tipos de defectos, aunque P. Rudolph [42] ha realizado un extenso trabajo para diferenciarlos, basado en dos fenómenos asociados a ambos tipos de imperfección: i. el efecto del tamaño geométrico de las partículas y ii. la naturaleza de su distribución axial.

i. En primera instancia el tamaño y la densidad de precipitados difieren del equivalente para inclusiones en varios órdenes de magnitud. En particular los precipitados son comúnmente mucho mas pequeños y están presentes un mucha mayor densidad que las inclusiones. En las Figuras 3.19 se presenta una imagen de una inclusión de Te.



Figuras 3.19. Inclusión de Te en forma de estrella [18].

ii. En cuanto a la distribución axial de precipitados e inclusiones, conviene hacer el siguiente comentario: para las inclusiones de Te su comportamiento se explica por el incremento en la inestabilidad morfológica ya que al evolucionar el crecimiento a lo largo del tiempo, el fundido se enriquece más y más en Te y se refleja en una mayor captura de Te en la interfase de crecimiento. Por otra parte, la aparición de precipitados de Te es prácticamente independiente de la concentración inicial de este, resultado por otro lado esperable ya que la cantidad de Te precipitado depende solamente de la forma de la línea del sólido en el diagrama de fases, que representa la máxima solubilidad de este elemento en CdTe. La distribución axial se puede representar entonces aproximadamente como una función de Pfann con un coeficiente constante de segregación, en forma similar al de cualquier impureza. Se puede concluir entonces que precipitados e inclusiones en CdTe difieren esencialmente en su modo de generación.

3.3. Teoría de compensación eléctrica

Uno de los desafíos más importantes para la aplicación de CdTe como detector de radiación X y gamma, es la obtención de material semiaislante. Generalmente, el CdTe preparado a partir de un fundido estequiométrico presenta vacantes de Cd V_{Cd} (defectos intrínsecos aceptores), además de las impurezas aceptoras presentes normalmente en el material como impurezas mayoritarias (Na, K, Cu, etc.), entendiéndose de esta forma su conductividad tipo p. Este exceso de defectos aceptores de carga, disminuye drásticamente la resistividad del material a valores normalmente entre 10^3 - $10^6 \Omega \cdot cm$. Con estas características el material no puede ser aplicado como detector.

En el Capítulo 2, sección 2.1.2 se presentó la posibilidad de obtener CdTe semiaislante por tres vías diferentes: sin dopar, dopado con donores superficiales y dopado con donores profundos [43-50]. Las propiedades eléctricas en todos estos casos pueden ser descritas teóricamente mediante un modelo desarrollado en primera instancia para el GaAs [51,52].

Si consideramos un modelo simple de compensación eléctrica de impurezas superficiales, la condición necesaria para que esto se cumpla es que las concentraciones individuales N_A (concentración total de impurezas aceptoras) y N_D (concentración total de impurezas donoras) deben ser prácticamente iguales con una tolerancia de 10^8 át./cm^{-3} [51], a través de todo el material. Dada la segregación de impurezas en el cristal, esta condición es totalmente irreal y por lo tanto, la compensación mediante el dopado con donores superficiales (Cl, In, Ga), presenta el problema que solo parte del lingote, donde se cumple la condición $N_A \approx N_D$, es semiaislante. En el resto del lingote, la resistividad del material disminuye drásticamente.

Sin embargo, para ciertos dopantes es posible tener una buena tolerancia a las variaciones en concentración de impurezas, y puede llegar a obtenerse lingotes completamente semi-aislantes. El modelo simple de compensación entre impurezas superficiales evidentemente no es válido en este caso y para comprender las propiedades eléctricas del material, se ha desarrollado un modelo teórico basado en la introducción de un nivel donor profundo en CdTe [43,51,52].

A continuación se desarrollan los fundamentos teóricos de la teoría de compensación eléctrica en CdTe mediante la introducción de un nivel donor profundo en el band-gap, que será ampliamente utilizada en el Capítulo 6 para intentar explicar las propiedades eléctricas de los cristales de CdTe dopados con Bi. La presente teoría

puede extenderse fácilmente a otros casos como por ejemplo la introducción de un nivel aceptor profundo o de varios niveles en el band-gap.

Si consideramos entonces el caso del dopado con una impureza donora profunda, el balance de carga podemos escribirlo como:

$$p + N_D^+ + N_{DP}^+ = n + N_A^- \quad \text{Ec. 3.40}$$

Donde n y p son las concentraciones de electrones y huecos respectivamente y N_{DP} es la concentración del donor profundo (N_A y N_D fueron definidos previamente). La densidad de portadores (n y p) viene dada por la estadística de Fermi-Dirac y por lo tanto tenemos que:

$$n \cong N_C e^{-(E_C - E_F) / kT} \quad \text{Ec. 3.41}$$

$$p \cong N_V e^{-(E_F - E_V) / kT} \quad \text{Ec. 3.42}$$

Donde N_C y N_V son las densidades de estados efectivas en las bandas de conducción y de valencia respectivamente, E_C y E_V son los valores de energía de la banda de conducción y de valencia respectivamente ($E_g = E_C - E_V$), k la constante de Boltzmann y T la temperatura. Las densidades de estados efectivos vienen dadas por:

$$N_C = 2 \left(\frac{m_C^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad \text{Ec. 3.43}$$

$$N_V = 2 \left(\frac{m_V^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad \text{Ec. 3.44}$$

Con m_C^* (m_V^*) la masa efectiva del electrón (hueco) cuyos valores se han presentado en la Tabla 2.2 ($m_C^* = 0.096$ y $m_V^* = 0.84$). Con estos parámetros podemos determinar los valores de N_C y N_V a la temperatura de 300 K, que resulta en valores de $7.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y $1.9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente. Sabemos además que el número de portadores en la banda de valencia tiene que ser igual que en la banda de conducción y que se relacionan con el número de portadores intrínsecos n_i tal que:

$$n_i^2 = np \cong N_C N_V e^{-E_g / kT} \quad \text{Ec. 3.45}$$

Una vez establecidas las relaciones entre los portadores libres, debemos evaluar cada término en la Ec. 3.40. Distinguiremos entre los dos tipos de impurezas: las que introducen niveles superficiales y las que introducen niveles profundos. En ambos casos la contribución a la densidad de portadores libres viene dada por el grado de disociación de la impureza, es decir por la densidad de impurezas ionizadas que contribuyen activamente a la carga neta. Esta cantidad se relaciona con la concentración total de impurezas según la estadística de Fermi-Dirac, y entonces se puede plantear que:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + e^{(E_A - E_F) / kT}} \cong N_A \quad \text{Ec. 3.46}$$

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + e^{(E_F - E_D) / kT}} \cong N_D \quad \text{Ec. 3.47}$$

Para impurezas aceptoras (Ec. 3.46) y donoras (3.47) que introducen niveles superficiales. En este caso y a temperatura ambiente podemos considerar como muy buena aproximación que la concentración de impurezas ionizadas es prácticamente igual a la concentración total de impurezas. Sin embargo esta aproximación no es válida en el caso de una impureza que introduzca un nivel profundo, por lo tanto tenemos que:

$$N_{DP}^+ = \frac{N_{DP}}{1 + e^{(E_{DP} - E_F) / kT}} \quad \text{Ec. 3.48}$$

Sustituyendo las Ec. 3.45 a 3.48 en la Ec. 3.40 de modo que eliminamos p, obtenemos una ecuación cúbica para la densidad de electrones:

$$\frac{n^2 + n(N_A - N_D) - n_i^2}{n^2 + n(N_A - N_D - N_{DP}) - n_i^2} = -\frac{N_C}{n} e^{(E_{DP} - E_C) / kT} \quad \text{Ec. 3.49}$$

De la Ec. 3.49 se extrae la densidad de electrones (n), y por lo tanto utilizando por ejemplo la Ec. 3.45 podemos obtener la densidad de huecos. Con ambos parámetros la resistividad eléctrica ρ del material puede ser calculada como:

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad \text{Ec. 3.50}$$

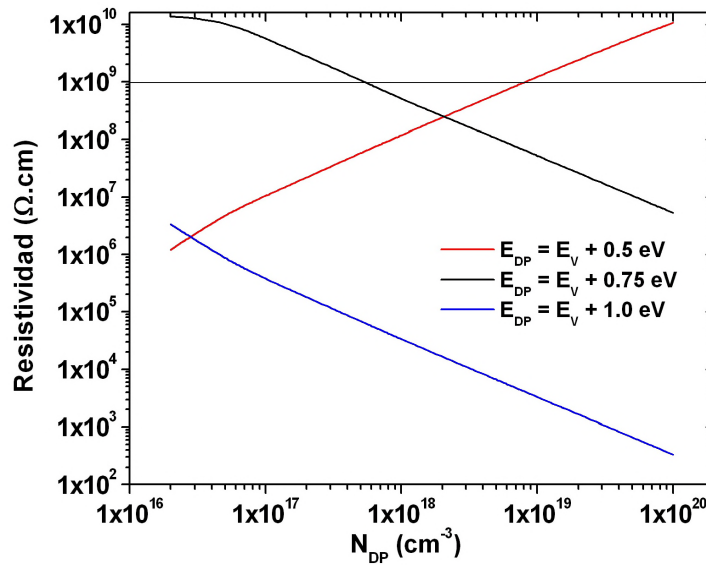
Siendo q la carga del electrón y μ_n (μ_p) la movilidad de los electrones (huecos) en el material. Hay que considerar que los valores de movilidad generalmente se toman igual a $1050 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para electrones y $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para huecos [35].

A modo de ejemplo, en la Figura 3.20 se presenta la resistividad determinada utilizando la teoría anteriormente expuesta, para tres casos diferentes de donores profundos. Para la simulación se ha supuesto que la diferencia de concentraciones entre impurezas aceptoras superficiales y donoras superficiales ($N_A - N_D$) es igual a $1 \times 10^{16} \text{ át./cm}^3$, que es un valor normalmente encontrado en la literatura [43].

Observando la Figura 3.20, se han estudiado tres casos, calculados en la presente Tesis pues nos serán útiles en el Capítulo 6 de resultados experimentales:

i. suponiendo que el nivel donor profundo que se introduce está localizado aproximadamente un tercio del band-gap por encima de la banda de valencia ($E_{DP} = E_V + 0.5 \text{ eV}$), es decir si estamos frente a un nivel muy profundo. En este caso la compensación eléctrica sólo se alcanza para concentraciones muy altas del dopante (mayores a $1 \times 10^{19} \text{ át./cm}^3$). Esta situación es irreal pues generalmente las impurezas en CdTe no presentan solubilidades comparables a dicho valor, y para concentraciones tan altas los problemas de segregación y formación de segundas fases deterioran la calidad cristalina y las propiedades eléctricas del material.

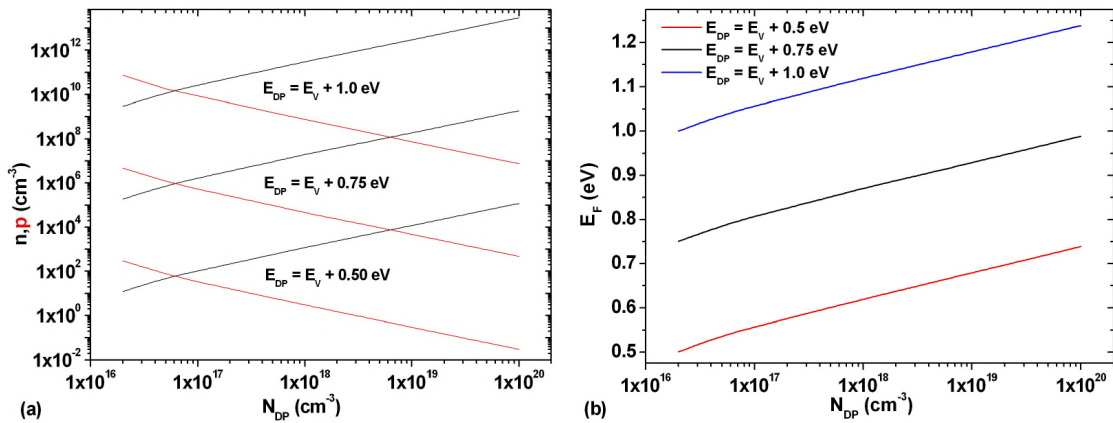
ii. Por el contrario si el nivel no es lo suficientemente profundo ($E_{DP} = E_V + 1.0 \text{ eV}$), nunca se alcanza la compensación eléctrica y la resistividad del material disminuye monótonamente con la concentración del dopante.



Figuras 3.20. Simulación de la resistividad en CdTe suponiendo tres niveles donores diferentes (para la simulación se ha tomado $N_A - N_D = 1 \times 10^{16} \text{ át./cm}^3$, $\mu_n = 1050 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y $\mu_p = 90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). La línea horizontal punteada indica la mínima resistividad que se desea obtener.

iii. Para el caso del donador profundo que introduce un nivel cercano al centro del band-gap se observa que el material es semi-aislante (en nuestro caso eso significa que presenta resistividad eléctrica mayor a $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$), en un amplio rango de concentraciones, desde $2 \times 10^{16} \text{ át./cm}^3$, hasta $5 \times 10^{17} \text{ át./cm}^3$ de dopante. Esto implica que más allá de los fenómenos de segregación que presentará el dopante seleccionado, en estas condiciones podremos obtener un cristal semi-aislante en prácticamente toda su longitud.

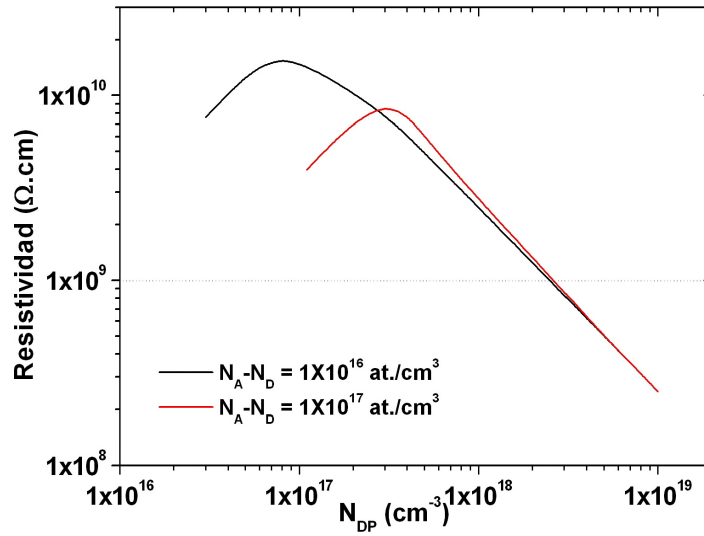
En las Figuras 3.21 se presenta por una parte (Figura 3.21a) la concentración de portadores (n y p) y por otra la posición del nivel de Fermi (E_F) para los tres casos tratados anteriormente. Nuevamente para el caso del nivel donador profundo con energía cercana al centro del band-gap se obtiene la concentración de portadores cercana al valor intrínseco (10^6 - 10^8 cm^{-3}) y el nivel de Fermi se posiciona en un amplio rango de concentraciones cercano a la mitad del band-gap, demostrando el estado semi-aislante que se alcanza en dicho caso.



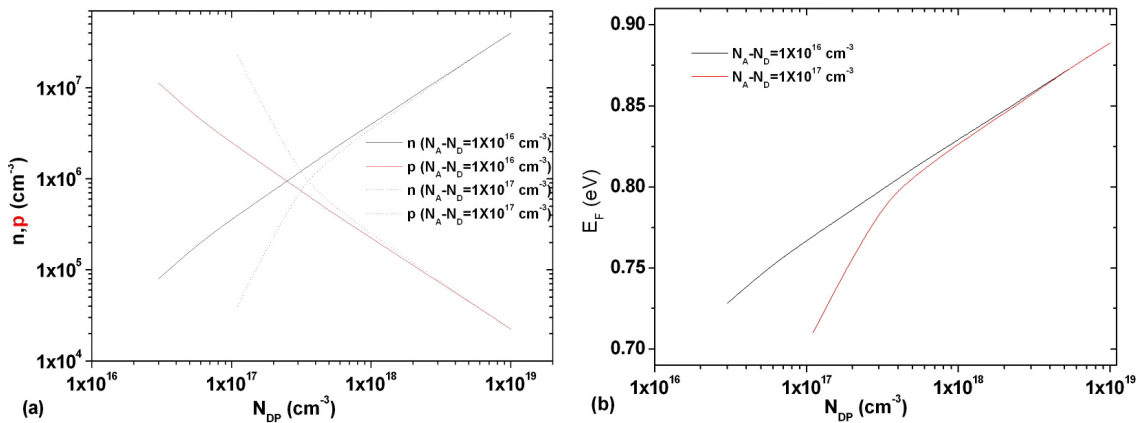
Figuras 3.21. a. Simulación de la concentración de electrones (en negro) y huecos (en rojo), para los tres niveles donores presentados anteriormente, y b. evolución del nivel de Fermi para los tres casos.

Finalmente, para entender el efecto de la concentración total de impurezas en las propiedades eléctricas del material, en la Figura 3.22 se presenta la resistividad del material para el caso del donador profundo que introduce un nivel en el centro del band-gap, suponiendo dos valores diferentes de $N_A - N_D$, con un orden de magnitud de diferencia. Nótese que si incrementamos el nivel de impurezas ($N_A - N_D$) de 10^{16} cm^{-3} a 10^{17} cm^{-3} , la resistividad máxima alcanzable disminuye de $1.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ a $8.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ y se modifica la concentración óptima de dopante. Además el rango de concentraciones del dopante donde se puede obtener material semiaislante se

estrecha considerablemente. Estos cálculos que se presentan ahora demuestran la importancia de controlar las impurezas en el fundido para tener una resistividad eléctrica óptima (cercana a $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ en todo el lingote). De los cambios en la concentración de portadores y el nivel de Fermi se obtienen conclusiones similares, indicando que si bien en ambos casos se puede obtener material semi-aislante, para menores concentraciones de impurezas totales el sistema es mucho más estable, y los requisitos para alcanzar la alta resistividad resultan menos drásticos.



Figuras 3.22. Simulación de la resistividad del CdTe para el caso del dopado con un donador que introduce un nivel profundo cercano al centro del band-gap, utilizando dos concentraciones netas de impurezas.



Figuras 3.23. a. Simulación de la concentración de electrones (en negro) y huecos (en rojo), para los dos niveles de impurezas totales diferentes, y b. evolución del nivel de Fermi para los dos casos.

3.4. Bibliografía

1. "Crystal Growth", Brian R. Pamplin, Pergamon Press. Ltd., 1^{era} Ed., 1975, Cap. 2.
2. "Basic Mechanisms of Crystal Growth", D. Aquilano en "Crystal Growth in Science and Technology", Editores H. Arend y J. Hulliger, Nato Asi Series, Serie B: Physics vol. 210, Plenum Press, 1989.
3. "Theory of Crystal Growth from Vapor and Solution", Toshiharu Irisawa en "Crystal Growth Technology", Springer, Berlín 2002.
4. M. Volmer, A. Weber, Z. Phys. Chem. 119 (1926) 277.
5. R. Becker, W. Döring, Ann. Phys. 24 (1935) 719.
6. J. Lothe, G.M. Pound, J. Chem. Phys. 36 (1962) 2080.
7. J. Zeldovich, J. Exp. Teor. Phys. 12 (1942) 449.
8. W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. A243 (1951) 299.
9. B. Lewis, J. Crystal Growth 21 (1973) 1.
10. K.A. Jackson, en "Growth and Perfection of Crystals", Editores R.H. Doremus, B.W. Roberts y D. Turnbull, Wiley (1958) 1.
11. W. Palosz, K. Graszka, K. Durose, D.P. Halliday, N.M. Boyall, M. Dudley, B. Raghathamachar, L. Cai, J. Crystal Growth 254 (2003) 316.
12. C. M. Ruiz, E. Saucedo, L. Fornaro, V. Bermúdez, E. Diéguez, Cryst. Res. Technol. 39 (2004) 886.
13. "Process heat transfer", D.Q. Kern, Mc.Graw Hill Ed., 2nd Ed., 1950.
14. "Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa", J.R. Welty, Ed. Limusa Wiley, 2^{da} Ed., 2001.
15. M. Laasch, T. Kunz, C. Eiche, M. Fiederle, W. Joerger, G. Kloess, K.W. Benz, J. Crystal Growth 174 (1997) 696.
16. T. Kunz, M. Laasch, J. Meinhardt, K.W. Benz, J. Crystal Growth 184-185 (1998) 1005.
17. K. Graszka, M. Pawlowska, J. Crystal Growth 203 (1999) 371.
18. P. Rudolph, Prog. Crystal Growth and Charact., 29 (1994) 275.
19. M.R. Jordan, Metal. Trans., 1 (1970) 239.
20. "The chemistry of imperfect crystals", F.A. Kröger, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, Elsevier, V.1 (1973) 195.
21. M. Illegems, G.L. Pearson, Annual Rev. of Mat. Sci., 5 (1975) 345.
22. R. Lorenz, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 939.

23. M. Azoulay, S. Rotter, G. Gafni, R. Tenne, M. Roth, J. Crystal Growth 117 (1992) 276.
24. M. Bruder, H.J. Schwarz, R. Schmitt, H. Maier, M.O. Möller, J. Crustal Growth 101 (1990) 266.
25. C.P. Kattak, F. Schmid, SPIE Proc. 1106 (1989) 47.
26. O. Oda, K. Hirata, K. Matsimoto, I. Isuboya, J. Crystal Growth 71 (1985) 273.
27. P. Brunett, A. Katty, D. Schneider, A. Thomson-Carli, R. Triboulet, Mat. Sci. Eng. B 16 (1993) 44.
28. A.A. Khan, W.P. Allred, B. Dean, S. Hooper, J.E. Hawkey, C.J. Johnson, J. Electron. Mat. 15 (1986) 181.
29. C.E. Chang, W.R. Wilcox, J. Crystal Growth 23 (1974) 135.
30. R.S. Feigelson, R.K. Route, J. Crystal Growth 49 (1980) 261.
31. M. Mühlberg, P. Rudolph, C. Genzel, B. Wermke, U. Becker, J. Crystal Growth 101 (1990) 275.
32. A. Tanaka, Y. Masa, S. Seto, T. Kawasaki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 50 (1987) 111.
33. W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, B. Chalmers, Acta Metallurg. 1 (1953) 428.
34. W.N. Mullins, R.F. Sekerka, J. Appl. Phys. 35 (1964) 444.
35. "Narrow gap cadmium-based compounds", P. Capper, Emis datareviews series nº 10, Inspec Pub., 1st Ed., England, 1994, Cap. B4.4 y B6.2.
36. F.C. Frank, W.T. Read, Phys. Rev. 79 (1950) 722.
37. U. Messerschmidt, M. Bartsch, Mat. Chem. Phys. 81 (2003) 518.
38. S. Koehler, Phys. Rev. 86 (1952) 52.
39. E. Orowan, en: "Dislocations in Metals", American Institute of Mining and Metallurgy, Engineering, New York, 1954, p. 103.
40. A. Tanaka, Y. Masa, S. Seto, T. Kawasaki, J. Crystal Growth 94 (1989) 109.
41. S. Sen, W.H. Konkel, S.J. Tighe, I. Bland, S.R. Sharma, R.E. Taylor, J. Crystal Growth 86 (1988) 111.
42. P. Rudolph, A. Engel, I. Schentke, A. Grochocki, J. Crystal Growth 147 (1995) 297.
43. M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K.W. Benz, W. Stadler, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6689.
44. O. Panchuk, A. Savitskiy, P. Fochuk, Ye. Nykonyuk, O. Parfenyuk, L. Shcherbak, M. Ilashchuk, L. Yatsunyk, P. Feychuk, J. Crystal Growth 197 (1999) 607.

45. R. Grill, I. Turkevych, J. Franc, E. Belas, P. Moravec, P. Höschl, *phys. stat. sol. C* 1 (2004) 727.
46. M. Fiederle, A. Fauler, J. Konrath, V. Babentsov, J. Franc, R.B. James, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 51 (2004) 1864.
47. M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.P. Konrath, *Cryst. Res. Technol.* 7/8 (2003) 588.
48. M. Zha, F. Bissoli, L. Zanotti, C. Paorici, *J. Mater. Process. Technol.* 143/144 (2003) 425.
49. M. Zha, T. Görög, A. Zappettini, F. Bissoli, L. Zanotti, C. Paorici, *J. Crystal Growth* 234 (2002) 184.
50. A. Zappettini, T. Görög, M. Zha, L. Zanotti, G. Zuccalli, C. Paorici, *J. Crystal Growth* 214/215 (200) 14.
51. E.J. Johnson, J.A. Kafalas, R.W. Davies, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 204.
52. G.M. Martin, J.P. Farges, G. Jacob, J.P. Hallais, G. Poiblaud, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 2840.

CAPITULO 4

TECNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se desarrollan los aspectos generales de las técnicas de crecimiento de cristales y de caracterización utilizadas en el transcurso de la Tesis. En la sección 4.1 se describe la técnica de Bridgman y la modificación que se ha introducido intentando mejorar la calidad de los cristales obtenidos por dicha técnica, así como también los detalles de la técnica Markov y sus modificaciones.

En la sección 4.2 se describen las técnicas de preparación de muestras, es decir de corte, pulido y tratamiento químico empleadas según el tipo de caracterización que se vaya a realizar sobre los cristales. Además, dada la importancia que tienen en el presente trabajo las caracterizaciones eléctricas y fotoeléctricas, se presentan pormenorizadamente las dos metodologías utilizadas para depositar contactos eléctricos.

En la sección 4.3 se describen todas las técnicas de caracterización utilizadas, ya sea técnicas de estudio composicional, estructural, óptico, eléctrico o fotoeléctrico. Se ha incluido además en esta sección, el desarrollo de los aspectos teóricos más relevantes de las diferentes técnicas experimentales.

Finalmente, en la sección 4.4 se presenta un resumen de todas las técnicas experimentales con especial énfasis en sus características y aplicaciones.

4.1. Técnicas de preparación de cristales de CdTe

Como se comentara en los capítulos anteriores, se han utilizado tres técnicas de crecimiento de cristales de CdTe. La primera de ellas, es la técnica de Bridgman clásica, utilizada fundamentalmente para preparar cristales de CdTe dopados y que se ha descrito someramente en el Capítulo 2, sección 2.1.1.1, por lo que no se entrará en detalles en este Capítulo. En cualquier caso una excelente revisión del método ha sido publicada por P. Rudolph [1].

La segunda técnica es una modificación de la técnica anterior que hemos llamado Bridgman con sobrecalentamiento (Bridgman with super-heating, BSH), desarrollada en colaboración con el Prof. Dr. Peter Rudolph del Crystal Growth Institut de Berlín, Alemania.

La tercera técnica de crecimiento utilizada, es una modificación de la técnica de Markov donde se incluyen diferentes elementos (aislantes o conductores) protegiendo la cámara de crecimiento, como se describirá en la sección 4.1.2.

4.1.1. Método de Bridgman con Sobrecalentamiento (BSH)

El método de Bridgman es el más utilizado para la preparación de cristales de CdTe de alta calidad y gran tamaño [1]. En breves palabras, se trata de una técnica de crecimiento a partir del fundido, donde el material en estado líquido es expuesto a un gradiente de temperatura y enfriado muy lentamente ya sea desplazando la ampolla (como es nuestro caso), desplazando el horno o manteniendo todos los elementos del sistema estáticos y desplazando el gradiente de temperatura.

En la Figura 4.1 se observa en primera instancia una fotografía del equipo Bridgman utilizado para la preparación de cristales de CdTe, y a su lado un esquema donde se detallan los diferentes componentes del mismo. Consta de un horno con un elemento calefactor de super-kanthal que puede trabajar hasta temperaturas de 1300 °C, con la posibilidad de poder oscilar 360° a velocidades desde 1 °/h hasta 360 °/h y una plataforma móvil cuya velocidad de desplazamiento se puede regular desde los 0.2 mm/h hasta 100 mm/h. El sistema está totalmente automatizado, con programas de temperatura, de movimiento de la ampolla y de oscilación del horno.

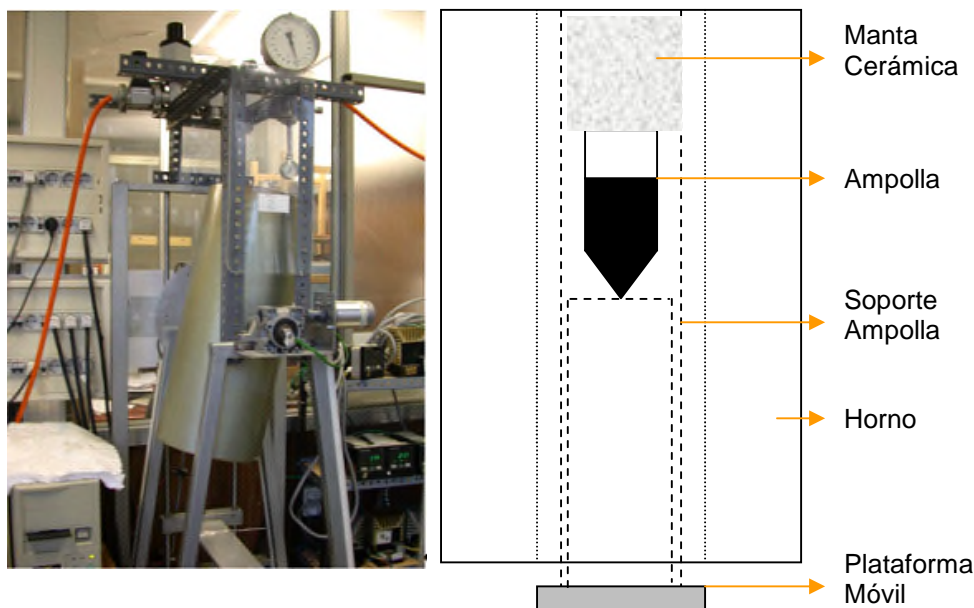


Figura 4.1. Fotografía y esquema del sistema de crecimiento Bridgman utilizado para la obtención de cristales de CdTe.

4.1.1.1. Preparación de las ampollas para síntesis y crecimiento

Típicamente, el CdTe se prepara en ampollas de cuarzo a las cuales previamente se les ha depositado una capa de grafito para evitar el contacto entre el CdTe fundido y el propio cuarzo [1]. Dicha ampolla requiere un tratamiento previo de limpieza muy estricto, con el objetivo de eliminar cualquier posible contaminante del material fundido. Dada la modificación que hemos introducido a la técnica de Bridgman, en nuestro caso se utilizan dos ampollas para cada crecimiento: una primera ampolla para la síntesis del CdTe y una segunda para el crecimiento del cristal propiamente dicho. El tratamiento de limpieza y grafitado en ambos casos es el mismo.

En la Figura 4.2 se presenta una fotografía de la ampolla utilizada para la síntesis de CdTe junto con la carga de material inicial: Cd (6N+) y Te (6N+) de la compañía Pure Metals GMBH Germany. Los dopantes también se agregan en su estado elemental previo a la síntesis del material y en nuestro caso hemos utilizado Bi (6N+) Alfa Aesar. Como puede observarse en la propia Figura 4.2 la ampolla que se utiliza es un cilindro de cuarzo con uno de los extremos cerrados, típicamente de 30 cm de largo con un diámetro interno de 20 mm y un espesor de las paredes de cuarzo de 2 mm. A unos 15 cm de la base la ampolla presenta un leve estrangulamiento que se utiliza para soportar un cilindro macizo de cuarzo útil para sellar la ampolla bajo

vacío dinámico. Con este tipo de ampolla se obtienen cristales de CdTe de 20 mm de diámetro y entre 50 mm hasta 100 mm de longitud.

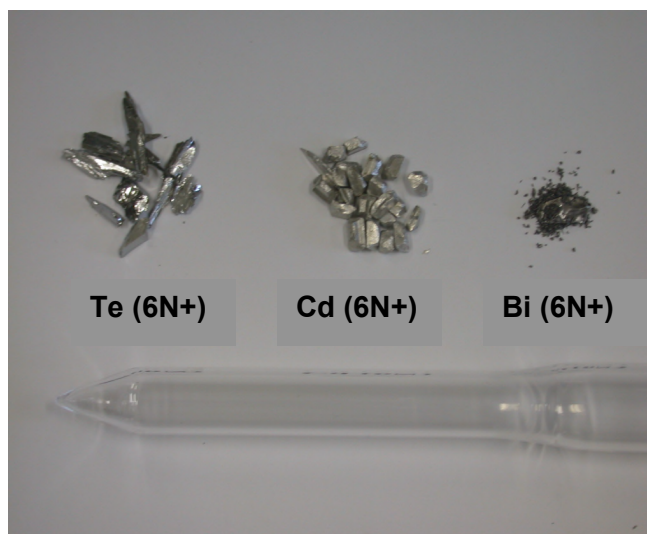


Figura 4.2. Ampolla utilizada para la síntesis de CdTe.

El tratamiento de limpieza que se utiliza en la ampolla es el siguiente:

LIMPIEZA

- Limpieza con agua jabonosa y aclarado con abundante agua bidestilada
- Aclarado con agua regia ($\text{HCl}_{(\text{CC})}$ - $\text{HNO}_{3(\text{CC})}$ 3:1 v/v) recientemente preparada
- Baño en agua regia durante un mínimo de 24 horas
- Aclarado con abundante agua bidestilada
- Ataque con $\text{HF}_{(\text{CC})}$ durante 2 horas para favorecer una mejor adhesión de la capa de grafito que se le depositará posteriormente
- Aclarado con abundante agua bidestilada
- Aclarado con abundante acetona calidad ppa (pura para análisis)

Una vez limpia la ampolla se procede al grafitado, es decir a depositarle una capa de grafito mediante pirólisis de acetona a 1000 °C.

GRAFITADO

- Pirólisis de acetona a 1000 °C (se introduce 1 ml de acetona en la ampolla estando esta a dicha temperatura dentro de un horno tubular)
- Limpieza de los restos de carbono utilizando tricloro etileno (ppa) en ebullición (2 aclarados)

- Limpieza de los restos de tricloro etileno utilizando acetona (ppa) en ebullición (2 aclarados)
- Limpieza de los restos de acetona utilizando metanol (ppa) en ebullición (2 aclarados)
- Secado de la ampolla en una estufa a 120 °C durante al menos 2 horas

4.1.1.2. Síntesis de CdTe

Tanto el Cd como el Te se presentan en forma de lingotes de 250 g y de 500 g respectivamente, por lo que para la primera etapa de síntesis del material se cortan ambos elementos en pequeñas piezas de aproximadamente 0.5 g cada una, utilizando tenazas de acero previamente tratadas durante 4 horas en $\text{HCl}_{(\text{CC})}$, que luego se enjuagan en tricloro etileno, acetona y finalmente en metanol. Tanto el corte del Cd y el Te como su carga en la ampolla se realiza dentro de una caja de guantes Unilab MBrawn, con el objetivo de no contaminar los componentes y de evitar la exposición a ambos elementos pues son tóxicos (ver en el Apéndice 4 la hoja de seguridad de los diferentes elementos y compuestos utilizados en la presente tesis).

Una vez cargada la ampolla con las cantidades correspondientes de Cd, Te y en caso que corresponda del o los dopantes que se vayan a incorporar, se acopla la misma a una bomba turbo-molecular Varian MiniTask y se realiza vacío durante 8 horas hasta alcanzar una presión en el sistema de 1×10^{-6} mBar. Transcurridas las 8 horas se sella la ampolla en vacío dinámico utilizando la llama resultante de una mezcla de propano y oxígeno.

Una vez sellada la ampolla, se monta en un soporte de cerámica resistente a la temperatura y se coloca dentro del horno de modo que aproximadamente el centro de la carga de CdTe coincida con el centro del mismo. Por último se programa el horno para realizar la síntesis, proceso que se divide en tres etapas: reacción y síntesis propiamente dicho, homogeneización del CdTe sintetizado y enfriamiento de la carga. Los parámetros utilizados en la etapa de síntesis se detallan en la Tabla 4.1, los de homogeneización en la tabla 4.2 y los de enfriamiento en la Tabla 4.3. Cabe hacer notar que el proceso de reacción entre el Cd y el Te se realiza con rampas suaves y a bajas temperaturas. El primer paso es una reacción a 500 °C, temperatura ligeramente superior a la de fusión del Te ($T_F = 450$ °C) ya que la reacción entre el Cd y el Te para formar CdTe es muy exotérmica y provoca incrementos locales en la temperatura y puede llegar a producir daños en la ampolla de crecimiento, o incluso su rotura.

Paso	T inicial (°C)	Rampa (°C/h)	T final (°C)	Tiempo a T final (h)*
1	TA**	50	500	12
2	500	50	900	12
3	900	50	1110	48

Tabla 4.1. Parámetros del proceso de reacción de Cd y Te. * Indica el tiempo que se mantiene el sistema a la temperatura marcada como T final. ** TA – temperatura ambiente.

Paso	T (°C)	Angulo Inic. (°)	Angulo final (°)	Veloc. Oscil. (°/h)	Tiempo Oscil. (h)
1	1100	+30	-30	12	24

Tabla 4.2. Parámetros del proceso de homogeneización del CdTe sintetizado y fundido.

Paso	T inicial (°C)	Rampa (°C/h)	T final (°C)	Tiempo a T final (h)*
1	1100	50	TA	---

Tabla 4.3. Parámetros del proceso de enfriamiento del CdTe una vez sintetizado y homogeneizado.

En la Figura 4.3 se observa una carga policristalina típica de CdTe después de ser sintetizada y dispuesta para ser utilizada en el proceso de crecimiento. Generalmente se sintetizan 150 g de material que corresponden a un lingote de 20 mm de diámetro y 100 mm de longitud.



Figura 4.3. Lingote policristalino sintetizado de CdTe.

4.1.1.3. Crecimiento de CdTe por el método de Bridgman con sobre-calentamiento (BSH)

Una vez sintetizada la carga de CdTe se procede a introducir la misma dentro de la ampolla de crecimiento para la obtención de un cristal (la cual se prepara siguiendo las indicaciones de la sección 4.1.1.1). La ampolla consta de una zona para ubicar la fuente policristalina de CdTe y una zona específica para ubicar el germen y el soporte del germen que a la vez es utilizado para sellarla (ver Figura 4.4).

En la ampolla grafitada, se carga la fuente policristalina de CdTe, el germen (preparado previamente por el método de Bridgman y que consta de dos o tres granos) y el soporte para el mismo como puede observarse en la Figura 4.4. Se acopla a la bomba de vacío y se sella en vacío dinámico con una llama de propano y oxígeno como se describió en la sección anterior.

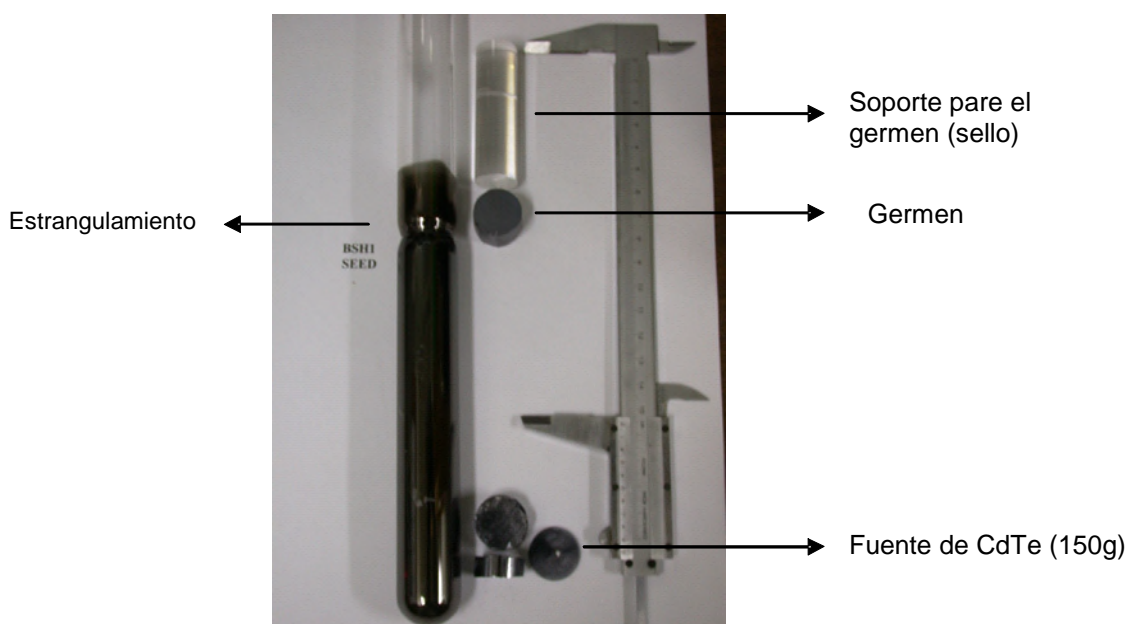


Figura 4.4. Componentes de la ampolla para el crecimiento de cristales de CdTe por BSH.

Después de sellar la ampolla, se introduce en el horno de modo que esté girado 130° con respecto a la posición vertical de crecimiento. Esta es la posición inicial cuyo objetivo es mantener sin contacto el germen y la fuente de CdTe mientras se realiza el proceso de sobrecalentamiento sobre ésta última. La geometría es tal que mientras la fuente se encuentra a la temperatura de sobrecalentamiento (se han estudiado temperaturas hasta 100 K por encima del punto de fusión del CdTe), la temperatura del germen no excede la de fusión, es decir es menor a 1092°C (generalmente está comprendida entre $1060\text{-}1070^\circ\text{C}$ para los diferentes experimentos ensayados).

En las Figuras 4.5 se presenta un esquema del estado inicial y final del sistema como se describiera anteriormente. Para alcanzar las condiciones de sobrecalentamiento se lleva la temperatura del sistema desde la ambiente hasta la de sobrecalentamiento a una velocidad de 50 °C/h. Una vez alcanzada dicha temperatura se mantiene el sistema durante 24 horas bajo estas condiciones con el horno girado 130 ° para que el fundido no esté en contacto con el germen, como se aprecia en la Figura 4.5a. Luego del tratamiento, se baja rápidamente al valor utilizado para el crecimiento (1110 °C), y se gira el horno 130 ° a una velocidad de 360 °/h, de modo de poner en contacto la fuente de CdTe con el germen (Figura 4.5b). Alcanzada la posición vertical con el fundido a 1100 °C se mantiene en dicha condición durante 2 horas para permitir alcanzar el estado de equilibrio.

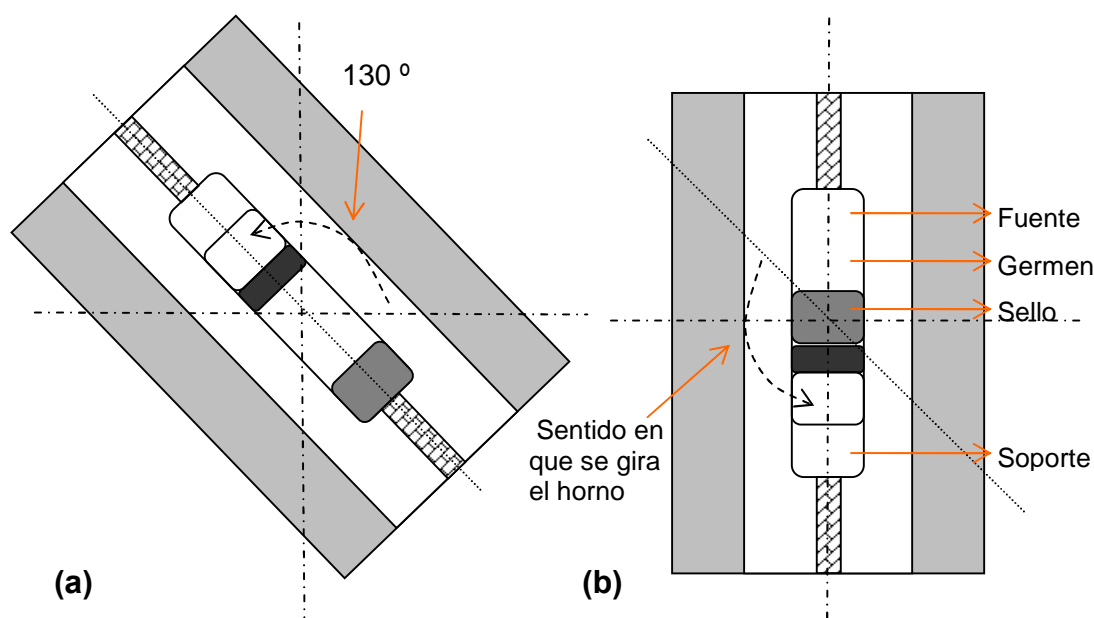


Figura 4.5. Esquema del proceso BSH. a - Proceso de sobrecalentamiento con el horno girado 130° con el objetivo de mantener el fundido y el germen sin contacto y b – proceso de contacto entre el fundido y el germen para comenzar el crecimiento.

Transcurridas las dos horas asignadas como tiempo necesario para alcanzar el equilibrio entre el fundido y el germen, se comienza el desplazamiento de la ampolla para solidificar controladamente el material y obtener el cristal de CdTe. Se utiliza en todos los casos una velocidad de desplazamiento de la ampolla de 0.4 mm/h. Una vez que todo el fundido ha cristalizado, el crecimiento se detiene (en el proceso se emplean entre 10 y 15 días dependiendo de la cantidad de CdTe inicial). Entonces

comienza el proceso de enfriamiento del cristal utilizando la siguiente secuencia de temperaturas hasta alcanzar la temperatura ambiente (Tabla 4.4):

Paso	T inicial (°C)	Rampa (°C/h)	T final (°C)	Tiempo a T final (h)*
1	1110	2	1050	0
2	1050	5	900	0
3	900	15	TA	---

Tabla 4.4. Parámetros del proceso de enfriamiento del cristal de CdTe.

Cuando el sistema alcanza la temperatura ambiente el cristal obtenido se extrae de la ampolla quedando pronto para su futura caracterización.

4.1.2. Método de Markov

El método de Markov ha sido ampliamente utilizado en los últimos años para la preparación de cristales de CdTe a partir de la fase vapor [2-4]. Una de las ventajas intrínsecas del método es que por tratarse de una técnica en fase vapor permite el crecimiento de cristales a temperaturas bastante menores a la de fusión, lo que se traduce normalmente en una mejora sustantiva de la estequiometría final del material. Si observamos la Figura 2.5 (detalle del diagrama de fases del CdTe), vemos que los problemas de desvío de la estequiometría por evaporación del Cd se reducen considerablemente cuando descendemos la temperatura. En dicha figura se observa que trabajando a temperaturas cercanas a 800 °C los desvíos en la estequiometría en la zona rica en Te serán al menos un orden de magnitud menores a los correspondientes si trabajamos a la temperatura de fusión. Esto conduce a una disminución considerable en la concentración de precipitados de Te y por lo tanto a mejorar la calidad de los cristales de CdTe.

En la Figura 4.6 se detalla una representación esquemática de la ampolla Markov y una fotografía de la misma basado en el presentado por Laasch et al. [2]. El sistema experimental consta de una ampolla de cuarzo de 60 cm de largo con tres zonas claramente diferenciadas. La primera zona se utiliza como reservorio para el material fuente, generalmente CdTe policristalino previamente sintetizado (A). La segunda zona se utiliza como cámara de crecimiento e incluye un soporte para el germen (B). La última zona (C), se utiliza como depósito para los posibles

contaminantes volátiles presentes en el sistema y para condensar el probable exceso que exista de alguno de los elementos constituyentes del CdTe, y por lo tanto para controlar la estequiometría del cristal resultante como ha sido demostrado por Kunz et al. [3].

El sistema Markov está formado además por un horno con tres zonas independientes de calefacción, una de las cuales controla la temperatura de la fuente de alimentación de CdTe, otra controla la temperatura del germen y la última controla la temperatura del sumidero donde se condensa el exceso de Cd ó Te del material de partida, y los posibles contaminantes volátiles [3,4].

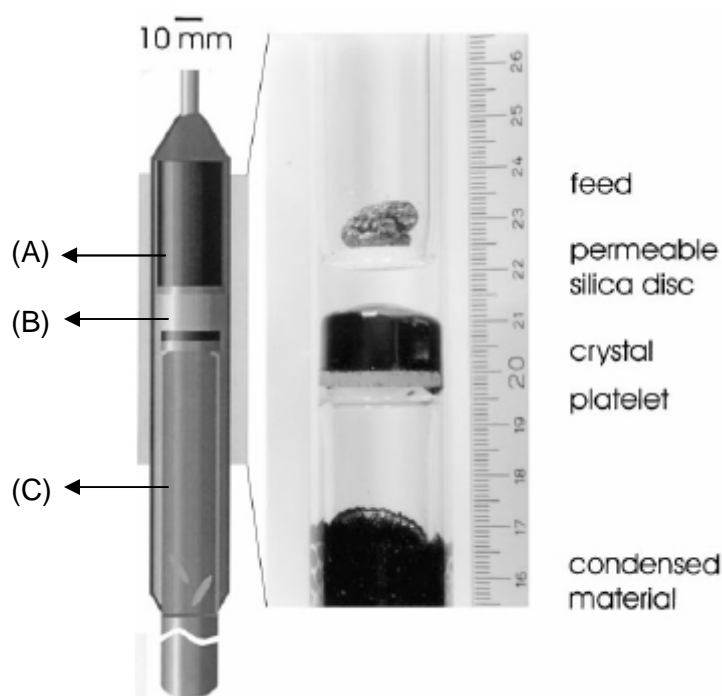


Figura 4.6. Esquema y fotografía de la ampolla utilizada para crecimiento de CdTe por el método de Markov [2].

4.1.2.1. Preparación de las ampollas para síntesis y crecimiento

La preparación de la ampolla para la síntesis del CdTe a ser utilizado como fuente para el crecimiento Markov es idéntica a la explicada en la sección 4.1.1.1, ya que se trata de la síntesis de material policristalino. La preparación de la ampolla de crecimiento también es idéntica a lo descrito en el apartado 4.1.1.1, en cuanto a la limpieza de la misma. La única diferencia es que la ampolla de crecimiento Markov no necesita un proceso de grafitado y por lo tanto dicho paso se omite.

4.1.2.2. Síntesis de CdTe

El proceso de síntesis de la carga de CdTe también es idéntico al descrito en el apartado 4.1.1.2 por lo tanto remitirse a dicha sección para más detalle.

4.1.2.3. Crecimiento de CdTe por el método de Markov

La ampolla Markov para el crecimiento se carga con el material sintetizado como fuente (aproximadamente 40 g) y se sella por la parte superior en condiciones de vacío dinámico. Una vez sellada la ampolla se coloca dentro del horno de crecimiento ensamblándose debajo el sistema de vacío que puede apreciarse en la Figura 4.7a. Armado el sistema, se evacua la ampolla durante cuatro horas, y luego se realizan tres purificaciones con Ar de alta pureza hasta que finalmente se aísla el sistema (cerrando todas las válvulas) con una presión inicial de Ar a temperatura ambiente de 20 mmHg. En la Figura 4.7b se observa un esquema del sistema con los tres hornos para mayor claridad.

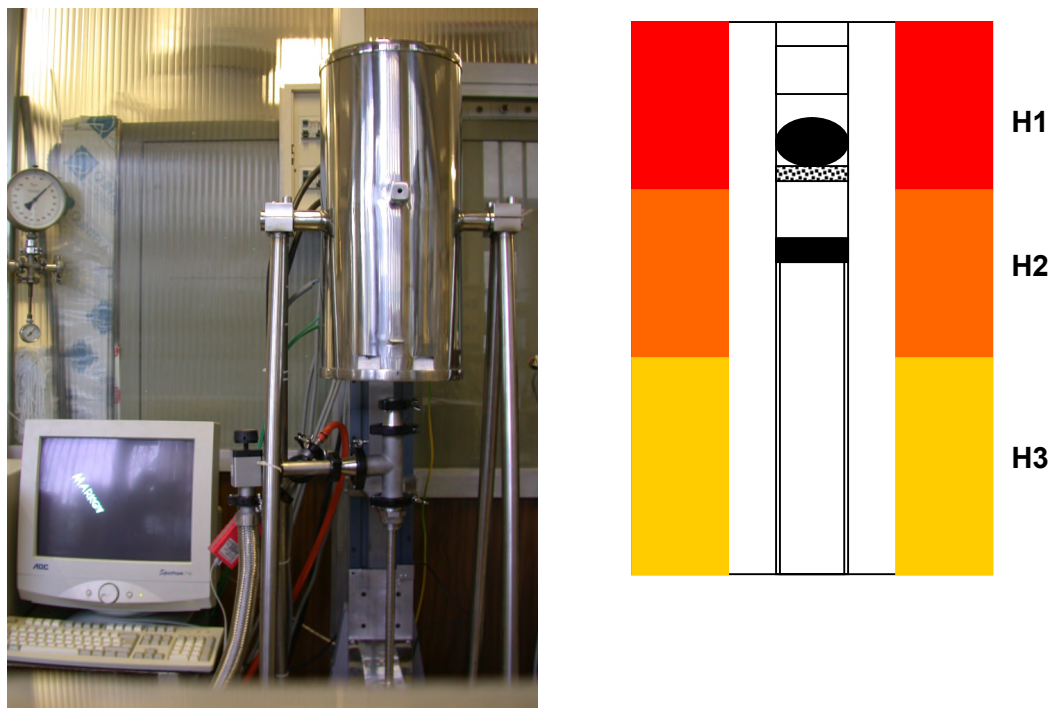


Figura 4.7. Fotografía del horno Markov mostrando el sistema de válvulas empleado para el cierre de la ampolla (a) y esquema mostrando las tres zonas independientes de calefacción (b).

Posteriormente y teniendo en cuenta que se tienen tres hornos independientes (Horno 1 – fuente, Horno 2 – germen y Horno 3 – sumidero, ver Figura 4.7b), se definen las siguientes rampas para los procesos de calentamiento, crecimiento y

enfriamiento que se presentan en la Figura 4.8. Las temperaturas marcadas en la figura corresponden a las máximas temperaturas a las que se programa cada horno.

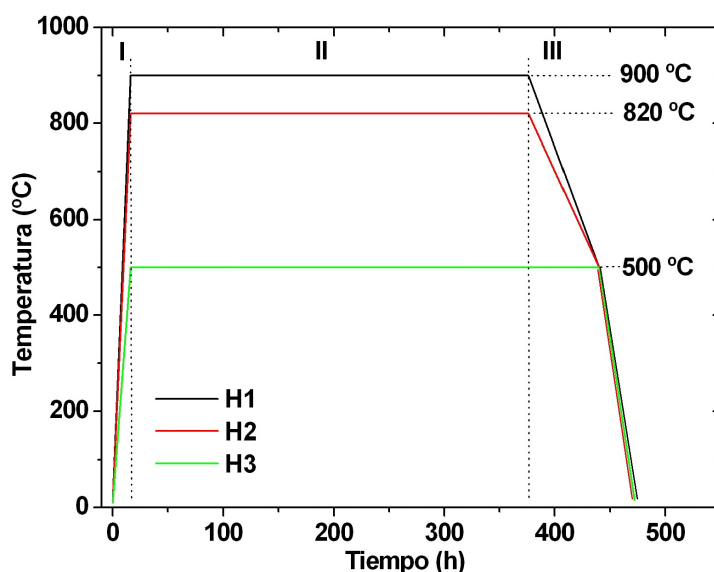


Figura 4.8. Rampas de temperatura utilizadas en los tres hornos del sistema Markov.

En un primer paso se llevan todos los hornos rápidamente a la temperatura de crecimiento (paso I). Se mantienen estas temperaturas durante el proceso de crecimiento (paso II) y finalizado este se procede al enfriamiento del cristal hasta temperatura ambiente (paso III). De éstas últimas, con la primera se alcanza una temperatura de 500 °C en todo el sistema (en las tres zonas), y luego se enfría todo el conjunto.

Si bien se profundizará más en el capítulo siguiente, uno de los problemas básicos del crecimiento de CdTe a partir de la fase vapor, son las inestabilidades morfológicas que surgen debido fundamentalmente a la sobresaturación del vapor fuente, en equilibrio con el cristal que está creciendo [5]. Esta sobresaturación, lleva a que se acumule vapor de CdTe en ciertas zonas de la cámara de crecimiento, que luego condensará abruptamente ya sea por la introducción de una perturbación del sistema o porque la propia sobresaturación es demasiado elevada. Donde ocurra la condensación abrupta se generarán defectos estructurales ya que se trata de un proceso de cristalización muy rápido (generalmente se observan dislocaciones y fronteras de grano), como se comentara en el Capítulo 3.

Por lo tanto dado que uno de los objetivos fundamentales en la presente tesis, ha sido la introducción de mejoras en el método de Markov, se ha estudiado el empleo de un material aislante que proteja la cámara de crecimiento y suavice los perfiles de temperatura en la misma, con el objetivo de disminuir la sobresaturación. Para ello como puede apreciarse en la Figura 4.9 se protege la cámara de crecimiento con el material aislante (se ensayan dos materiales: alúmina y grafito), de modo de cubrir exclusivamente dicha cámara. De este modo podemos asegurarnos que el gradiente existente entre el germen y la fuente de CdTe se mantiene prácticamente invariado ya que dicho gradiente es la principal fuerza motriz del crecimiento.

Una vez terminado el proceso de crecimiento, el cristal obtenido se extrae para su caracterización.

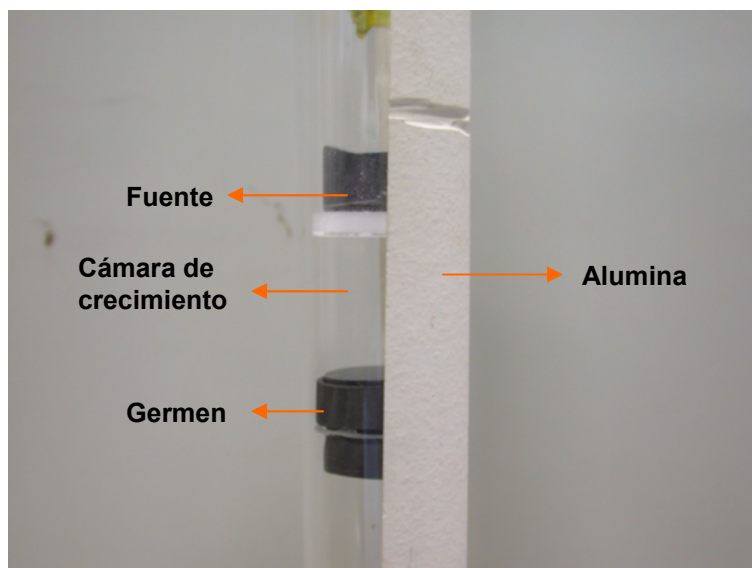


Figura 4.9. Fotografía del sistema Markov con un tubo de alumina protegiendo la cámara de crecimiento.

4.2. Preparación de muestras de CdTe

Para las diferentes caracterizaciones que se han ensayado sobre los cristales de CdTe se necesitan muestras de diferente tamaño, geometría y con diferentes tratamientos postcrecimiento que se detallarán a continuación. Aparte de los distintos tratamientos que se puedan requerir para las técnicas de caracterización, casi todas las muestras se obtienen a partir de un proceso de corte, desbastado, pulido mecánico y pulido químico común. Posteriormente dependiendo de su aplicación final, podrán hacerse tratamientos químicos extra, o deposición de contactos metálicos para la caracterización eléctrica y fotoeléctrica.

A continuación se detallan los procedimientos generales empleados para la preparación de la gran mayoría de las muestras en la presente Tesis.

4.2.1. Corte, desbastado y pulido mecánico de las muestras

Después de retirar el lingote de la ampolla de crecimiento (ya sea Bridgman o Markov), se procede a la extracción de muestras para las diferentes caracterizaciones. Dos tipos de muestras son generalmente utilizadas durante la presente tesis. El primer tipo se obtiene a partir del corte del lingote en dirección paralela a la dirección de crecimiento como puede observarse en la Figura 4.10. Este tipo de muestras es especialmente útil para estudiar la estructura de granos del cristal y caracterizar en cuanto a la calidad cristalina zonas de especial interés.

El segundo tipo se obtiene cortando obleas perpendicularmente a la dirección de crecimiento, obteniéndose muestras de sección circular. Estas obleas circulares son generalmente cortadas en piezas más pequeñas de forma cuadrada, de entre $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ hasta $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ de área. En la propia Figura 4.10 se presenta un esquema de cómo se obtienen y en la Figura 4.11 se observan fotografías de diferentes muestras cortadas de esta forma.

Para realizar estos cortes, dada la fragilidad del CdTe y la facilidad con que exfolia en el plano (110), se debe utilizar una cortadora de precisión Well-3242, que utiliza un hilo de diamante de 0.3 mm de espesor ya que no es viable utilizar cortadoras de disco de diamante. Se emplea una velocidad de corte media para evitar la rotura del cristal y el hilo se empapa continuamente en una solución preparada a partir de 250 mL de agua bidestilada y 0.5 mL de la solución lubricante recomendada por la propia casa comercial Well. De esta forma se obtienen cortes muy precisos sin prácticamente dañar el material.

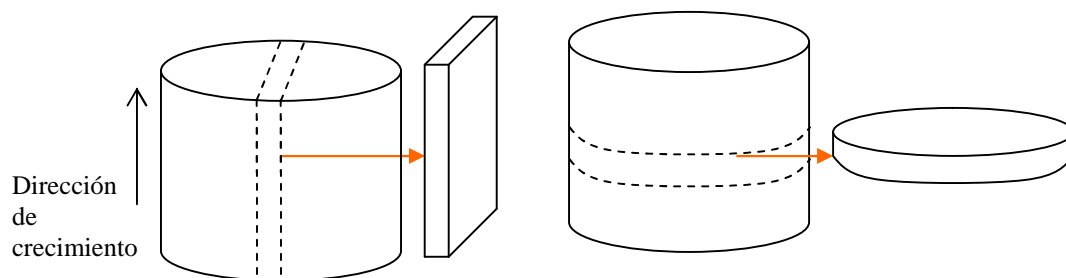


Figura 4.10. Esquema de los procesos de corte de muestras a partir de un lingote donde se aprecia como se extraen muestras paralelas y perpendiculares a la dirección de crecimiento.

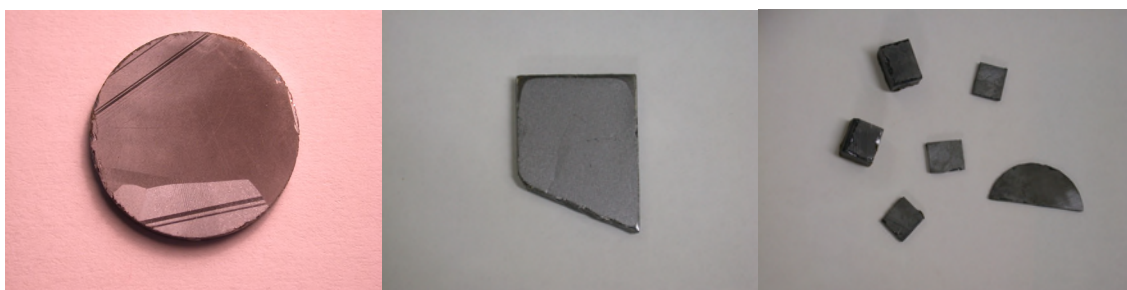


Figura 4.11. Muestras obtenidas a partir de diferentes cortes dependiendo de su uso final.

Una vez obtenidas las muestras del tamaño y forma deseados, se procede a un proceso de desbastado utilizando un paño Buehler-Carbinet. Para ello la muestra se adhiere con cera de bajo punto de fusión (~ 120 °C) a un porta-muestras metálico diseñado especialmente para este proceso. El de desbastado tiene el objetivo de planificar la superficie, ya que después del proceso de corte estas quedan no solamente rugosas sino que debido a posibles desvíos del hilo de corte, suele suceder que ambas superficies no sean paralelas entre si. Para ello se utiliza una pulidora automática totalmente diseñada y construida en colaboración entre el Laboratorio de Crecimiento de Cristales y los talleres del SEGAINVEX de la Universidad Autónoma de Madrid (ver Figura 4.12). Para el desbaste se utiliza como lubricante una mezcla de agua-etilenglicol (50%-50% V/V).

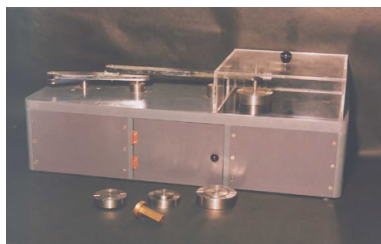


Figura 4.12. Pulidora automática desarrollada en los talleres del SEGAINVEX.

Desbastadas las muestras se procede al pulido con polvo de alúmina utilizando suspensiones de pulido (Buehler Polishing) con la secuencia decreciente de granulometría: 1.0, 0.3 y 0.05 μm ; empleando paños especiales para pulido (Buehler Polishing Cloth) y como lubricante nuevamente una mezcla agua-etilenglicol al 50%. Generalmente se pulen todas las muestras 8 horas con cada una de las granulometrías de polvo. Los sucesivos pasos de pulido disminuyendo la granulometría de la alúmina mejoran sustancialmente la superficie. Es evidente que para cada polvo de pulido se utiliza diferentes paños, y que una vez que se termina el proceso con una granulometría y se pasa a otra inferior, la limpieza de la muestra debe ser exhaustiva debido a que una mezcla entre diferentes polvos estropea la superficie. Para ello, luego de terminado el pulido se lava la muestra con abundante agua y se sumerge en un baño de ultrasonidos (Transsonic 460/H), durante 10 minutos con el objetivo de desprender todos los posibles restos de polvo remanentes.

El último paso, consiste en un pulido químico con una solución de Br_2 -etilenglicol (2% en volumen de Br_2), que proporciona una superficie de alta calidad necesaria para la mayoría de las caracterizaciones.

4.2.2. Revelado de defectos sobre la superficie de CdTe mediante ataque químico

Existen diferentes soluciones químicas capaces de atacar la superficie de CdTe y revelar distintos tipos de defectos presentes en los cristales. Dependiendo precisamente de qué defecto desee estudiarse (fronteras de granos, dislocaciones, etc.) se debe seleccionar el agente atacante específico. En la Tabla 4.5 se detallan las soluciones más comúnmente utilizadas y el tipo de defecto que revelan [6].

Así por ejemplo las soluciones E Ag-1 y E Ag-2 se utilizan como agentes reveladores generales y permiten observar dislocaciones en los diferentes planos del CdTe, en particular el agente E Ag-2 al tener una mayor concentración de nitrato de

plata, ataca rápidamente la superficie y revela todo tipo de defectos [7]. Por otra parte las soluciones de Nakagawa y Bagai son más específicas y sirven para revelar granos en la superficie (111)A y (111)B respectivamente [8,9]. La solución de Hähnert es especialmente útil para revelar dislocaciones y observar la estructura de fronteras de sub-granos [10].

Nombre	Composición	Efecto
Inoue	E $\text{HNO}_{3\text{CC}}:\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_{7(\text{S})}$ (10mL:20mL:4g)	Pulido Químico [7]
	E Ag-1 Sol. E + $\text{AgNO}_{3(\text{S})}$ 0.5mg	Revelado Defectos [7] (100),(110),(111)
	E Ag-2 Sol. E + $\text{AgNO}_{3(\text{S})}$ 10mg	Revelado Defectos [7]
Nakagawa	$\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}_{\text{CC}}$ (20mL:20mL:30mL)	Revelado Defectos (111)A [8]
Bagai	$\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}_{\text{CC}}$ (20mL:5mL:40mL)	Revelado Defectos (111)B [9]
Hähnert	$\text{H}_2\text{O}:\text{NNO}_3:\text{HF}:\text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{S})}$ (60mL:1mL:1mL:4g)	Revelado de dislocaciones [10]
Rev. Granos	$\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_{3\text{CC}}:\text{HF}_{\text{CC}}:\text{AgNO}_{3(\text{S})}$ (20mL:15mL:5mL:0.4g)	Revelado de fronteras de granos [11]

Tabla 4.5. Agentes químicos utilizados para el revelado de defectos en la superficie de los cristales de CdTe.

En cuanto al agente revelador de fronteras de granos es útil precisamente para poder observar con claridad la estructura de granos del material, ya que ataca las fronteras de grano (mediante un proceso de oxidación), mucho más rápidamente que el resto de la superficie del cristal, debido a la mayor reactividad de dichas fronteras [11]. En el proceso de oxidación del CdTe el catión Ag^+ presente en la solución se reduce a Ag^0 y precipita en las fronteras de grano resaltando el contraste de las mismas. Cabe destacar que todos los ataques descritos anteriormente se llevan a cabo a temperatura ambiente, y que el tiempo de ataque generalmente es de 2 minutos. Una vez revelado los defectos, se observan las figuras de ataque ya sea mediante microscopio óptico o microscopio electrónico para extraer las conclusiones pertinentes.

4.2.3. Deposición de contactos metálicos

Para la caracterización eléctrica y fotoeléctrica de las muestras obtenidas en la presente Tesis se depositan en todos los casos contactos de Au por evaporación del metal. La geometría de los contactos se define por dos metodologías diferentes: la primera es mediante el uso de máscaras de plástico para obtener contactos con más rapidez y facilidad y la segunda es mediante fotolitografía de resinas sensibles al ultravioleta. Esta segunda técnica es considerablemente más compleja, pero los contactos presentan una calidad mucho mayor, permitiendo incluso la construcción de anillos de guarda para eliminar las corrientes parásitas.

4.2.3.1. Deposición de oro con máscaras

Se utiliza un Sputtering Emitech K550X para depositar el oro mediante un plasma de Argón. La geometría de los contactos se define mediante el uso de máscaras de plástico que se disponen sobre las muestras previo a la evaporación utilizando dos tipos de configuraciones: contactos co-planares es decir dos contactos en la misma superficie de la muestra y contactos en configuración de condensador, es decir un contacto en cada una de las caras de la muestra. Una vez seleccionada la configuración de los contactos y puestas las muestras se evaporan entre 75 y 100 nm de Au, proceso realizado en unos 20 minutos.

Una vez depositado el oro se realiza un tratamiento térmico de las muestras a 200 °C en aire durante 30 minutos, con el objetivo de difundir la capa de Au y mejorar las propiedades del contacto. Terminada la difusión se le adhiere a las muestras sendos cables de cobre con una pintura epoxi de plata. En la Figura 4.13 se observa una muestra con los contactos prontos para su caracterización eléctrica y fotoeléctrica.

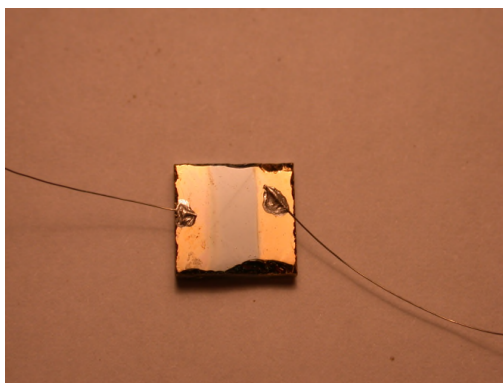


Figura 4.13. Ejemplo de muestra con contactos de Au.

4.2.3.2. Deposición de oro mediante fotolitografía

La fotolitografía es el proceso de transferir formas geométricas desde una máscara a la superficie de un material. Los pasos involucrados en la fotolitografía son: limpieza de la superficie, aplicado de la foto-resina, tratamiento térmico, alineamiento de la máscara, exposición y desarrollo.

En el primer paso, la superficie de las muestras se limpia mediante disolventes químicos para remover todas las trazas de impurezas orgánicas, iónicas o metálicas. En nuestro caso el procedimiento consistió en sumergir las muestras durante dos minutos en tri-cloro etileno, acetona y metanol (en ese orden), y secarlas a 90 °C durante 10 minutos. Posteriormente, se aplica la foto-resina sobre la superficie de las muestras utilizando una centrífuga de alta velocidad con la técnica conocida con el nombre de “Spin Coating”, que produce películas de foto-resinas muy finas y uniformes. Una vez depositada la misma se procede a evaporar el solvente remanente mediante un tratamiento térmico a 90 °C durante 30 minutos.

Existen dos tipos de foto-resinas: positiva y negativa. La positiva cuando se expone a la luz ultravioleta cambia su estructura química y se vuelve más soluble en el revelador (agente químico utilizado para remover la resina después de la exposición a la luz ultravioleta). La negativa se comporta de manera opuesta, es decir al ser expuesta a la luz ultravioleta se polimeriza volviéndose resistente al agente revelador. En la Figura 4.14 se esquematiza las diferencias en los patrones generados a partir de una resina positiva y una negativa.

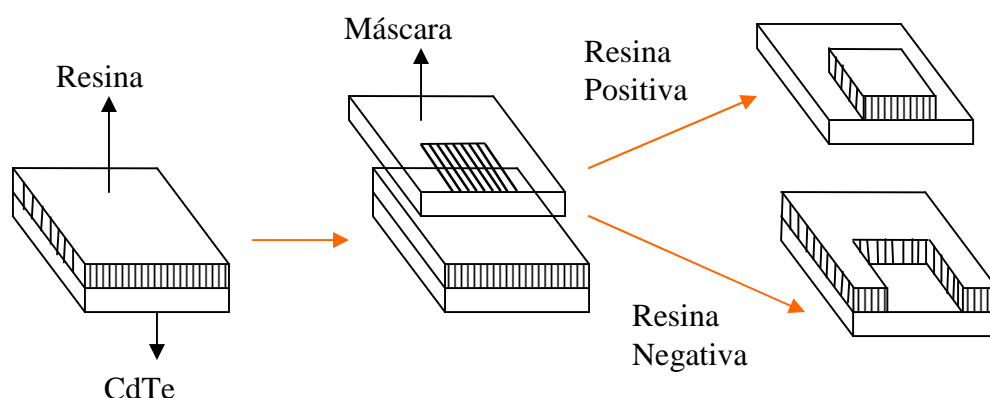


Figura 4.14. Patrones generados a partir de una resina positiva y una negativa.

El siguiente paso es la exposición a la luz ultravioleta, para lo que previamente debe alinearse la máscara que generará los patrones de iluminación. Generalmente

dicha máscara es un vidrio plano cuadrado con un patrón realizado mediante la emulsión de una capa fina de metal por uno de sus lados. La máscara entonces se alinea con la muestra para poder transferir el patrón sobre la superficie. Cuando la alineación es la correcta se procede a la exposición con una luz ultravioleta muy intensa. Existen tres métodos de exposición: con contacto, con máscara próxima o mediante proyección de la luz. En la Figura 4.15 se muestra un esquema de las tres metodologías donde se aprecian sus diferencias.

En la impresión en contacto, la muestra con la resina depositada en su superficie se pone en contacto físico con la máscara de vidrio mediante vacío mientras el sistema es expuesto a la luz ultravioleta. La resolución de este sistema es de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ y su mayor desventaja es que debido a la interacción física entre máscara y muestra se pueden causar daños sobre la misma. La metodología de proximidad es muy similar pero se deja una separación de 10 a $25\ \mu\text{m}$ entre la muestra y la máscara. La resolución disminuye a $4\ \mu\text{m}$ aproximadamente pero se evitan daños en la muestra. Finalmente en el método de proyección no existe ningún riesgo de daño de la muestra ya que la luz es enfocada y desplazada sobre la muestra. Se obtiene una resolución de $1\ \mu\text{m}$ también aunque el sistema es mucho más costoso que los anteriores. Una vez expuesta la resina a la luz ultravioleta, la muestra se sumerge en la solución reveladora para obtener el patrón deseado.

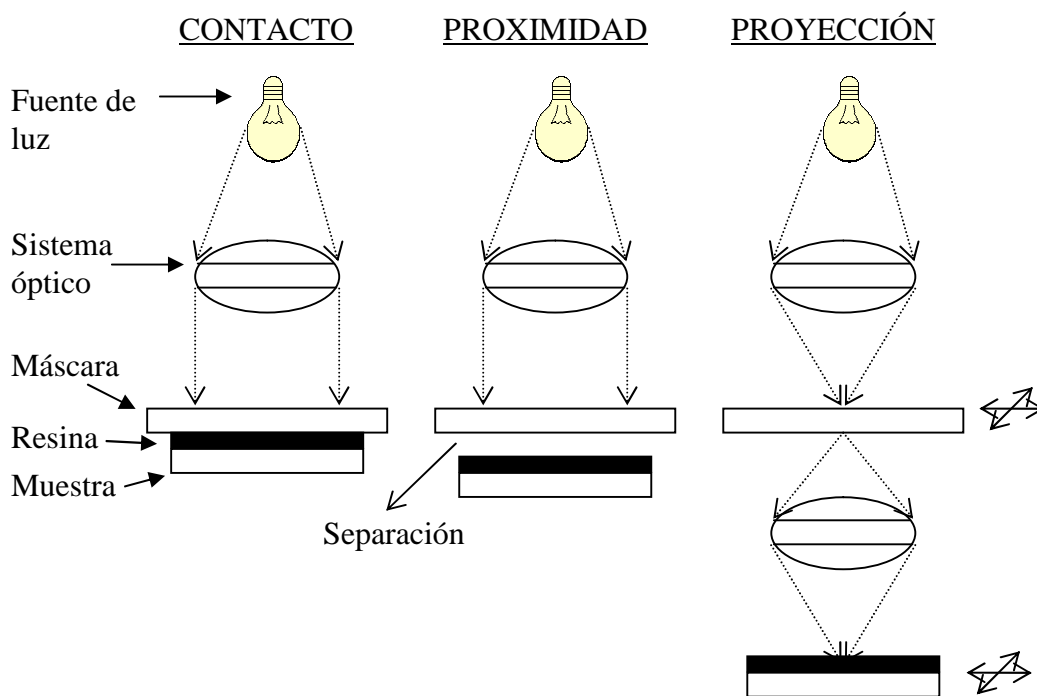


Figura 4.15. Esquema de las tres metodologías para exposición de muestras con la luz ultravioleta: con contacto, con máscara próxima o con proyección de la luz.

En nuestro caso, se ha utilizado una resina negativa, depositada por spin coating a 4000 rpm con un tiempo de rotación de 30 s, y luego con un tratamiento térmico a 90 °C al aire durante 30 minutos. Posteriormente se la expuso a la luz ultravioleta utilizando la metodología de contacto durante 20 s utilizando un microscopio XXX. Finalizada la exposición se retiró la resina no polimerizada (la que no estuvo expuesta a la luz UV), utilizando el revelador MF 321 TQ a 20 °C, durante 60 s con agitación magnética. Los restos del revelador se eliminaron con agua bi-distilada. El paso siguiente fue evaporar Au sobre la superficie con resina (75-100 nm) y posteriormente remover el Au depositado sobre la resina polimerizada, que se hizo con un baño en acetona a 20 °C durante 90 minutos y luego con acetona a ebullición 10 minutos. Los contactos de Au se difundieron de la misma forma explicada en la sección anterior.

Esta técnica fue utilizada durante una estancia en la Universidad de Parma bajo la dirección del Dr. Andrea Zappettini.

4.3. Técnicas de Caracterización

Durante la presente tesis se han empleado un gran número de técnicas ya sea individualmente, o estratégicamente combinadas para cumplir los objetivos de una óptima caracterización de las muestras en función del objetivo previsto. Se han estudiado los resultados de los procesos de crecimiento de cristales de CdTe por los métodos de Bridgman y Markov poniendo especial énfasis en la mejora de las propiedades del material fundamentalmente en la calidad cristalina del mismo. Y se ha estudiado el dopado con Bi y co-dopado con Bi e Yb, analizando las propiedades ópticas, eléctricas, fotoeléctricas, de transporte de carga, etc., con los objetivos fundamentales de comprender y controlar los mecanismos de compensación eléctrica en el material y las propiedades fundamentales requeridas para sus diferentes aplicaciones.

Dada la amplia batería de técnicas utilizadas, en el presente apartado se dividen las mismas en cinco grupos para facilitar su comprensión. El orden elegido es el siguiente: técnicas de caracterización composicional, estructural y óptica, eléctrica, fotoeléctrica y de estudio de niveles energéticos. Este orden evidentemente no es arbitrario y pretende simplemente darle claridad al diferente empleo de cada una de las técnicas, si bien otros posibles ordenamientos serían perfectamente correctos. En particular por ejemplo, las dos técnicas utilizadas para el estudio de niveles energéticos en el band-gap, photo induced current transient spectroscopy (PICTS) y thermoelectric effect spectroscopy (TEES), podría la primera englobarse en las técnicas de fotoconducción y la segunda en caracterización eléctrica, pero debido a la importancia que representa el estudio de dichos niveles para la comprensión de las propiedades del material, se describen como un conjunto aparte.

4.3.1. Técnicas de caracterización composicional

Dentro de esta categoría se engloban las técnicas útiles para determinar con exactitud la concentración de los diferentes componentes de las muestras, ya sean mayoritarios (Cd, Te ó dopantes), o minoritarios (cualquier tipo de impureza presente en el material). Para la determinación de la estequiometría del material, la concentración del dopante y la de las diferentes impurezas presentes, que influirán notablemente en las propiedades ópticas, eléctricas y de transporte de cargas en el material, se utiliza la Espectrometría de Masas con un atomizador de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS del inglés Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy).

La segunda técnica utilizada es el análisis de los rayos X dispersos (EDX del inglés Energy Dispersive X-Ray Analysis), que es un equipo acoplado al microscopio electrónico. A continuación se presenta una breve descripción de ambas técnicas, disponibles en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

4.3.1.1. ICP-MS

Se utiliza un equipo ELAN-6000 que consta de dos partes: el atomizador de la muestra y el espectrómetro de masas. Para el análisis de la muestra el primer requerimiento es que la misma esté en solución acuosa, por lo que debido a que las muestras obtenidas en nuestro caso son siempre sólidas, se requiere un primer paso de disolución de las mismas.

Dado que el CdTe es un material insoluble en prácticamente cualquier medio, es necesario un proceso de digestión para poder llevar la muestra a solución. En consecuencia se realiza mediante el tratamiento de la muestra en agua regia (~100 °C) en caliente utilizando siempre material de teflón para evitar posibles contaminaciones (no se recomienda el uso de vidrio que puede desprender contaminantes, principalmente metales e interferir en las medidas). Una vez digerida la muestra con agua regia, se forma nitrato de cadmio y óxido de telurio, que se disuelven fácilmente en agua. Generalmente se utilizan 2 µg de CdTe, 1 mL de agua regia para la digestión y 2 mL de agua para la disolución.

La muestra se inyecta en el atomizador del equipo formando un aerosol por la presencia de una corriente de Ar. Este aerosol se transforma en un plasma de alta temperatura debido a la presencia de un campo magnético oscilante, ionizando los átomos presentes. Una vez atomizada y ionizada la muestra, el plasma ingresa al espectrómetro de masas donde un filtro cuadrupolar los separa según su relación carga/masa, para cuantificarlos. El equipo utilizado sólo es capaz de analizar iones positivos, por lo que elementos como el C, N, O y los halógenos no pueden ser cuantificados. La sensibilidad del equipo para la mayoría de los elementos que se pueden cuantificar es del orden de las partes por billón (ppb).

Con esta técnica es posible determinar la relación Cd/Te, es decir tener una idea de la estequiometría del material, además de analizar la concentración de los dopantes, para por ejemplo ver su distribución a lo largo del lingote, y analizar casi todas las impurezas presentes en la muestra.

4.3.1.2. EDX

En este caso se utiliza un analizador EDAX DX4i acoplado a un microscopio electrónico de barrido Philips XL30. El principio de funcionamiento del analizador es mediante el estudio de los rayos X característicos emitidos por la superficie de la muestra, cuando esta es excitada por los electrones que impactan en ella provenientes del haz del microscopio electrónico. Es decir, los electrones provenientes del microscopio electrónico, generalmente acelerados con un voltaje de 20 kV impactan sobre la superficie de la muestra, excitando a los elementos presentes los cuales al des-excitarse emiten sus rayos X característicos. El estudio de este espectro de emisión nos permite identificar los elementos presentes y en caso de poseer un patrón de características idénticas a la de la muestra, cuantificarlos también.

La sensibilidad de la técnica es pobre, generalmente del 1% en masa por lo que es solamente útil para identificar y cuantificar segundas fases, precipitados, etc., es decir tipos de defectos donde la concentración de los constituyentes sea alta. En ningún caso es capaz de cuantificar impurezas presentes en bajas concentraciones. Las áreas que se pueden analizar van cientos de nanómetros a varios milímetros. En la Figura 4.16 se presenta un espectro típico de EDX obtenido sobre una muestra de CdTe nominalmente puro donde destacan las emisiones L del Cd y del Te, útiles para identificar a ambos elementos.

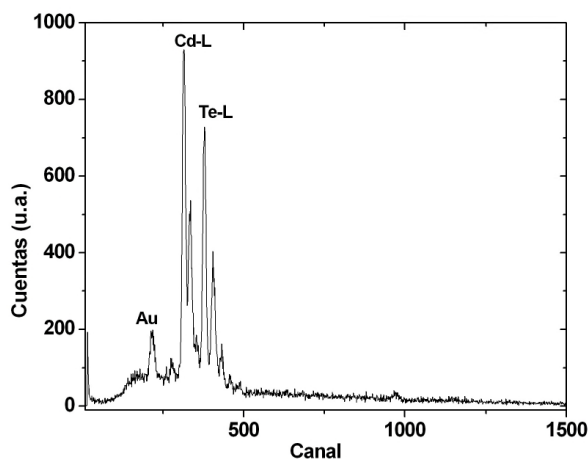


Figura 4.16. Espectro de EDX de una muestra de CdTe nominalmente pura.

4.3.2. Técnicas de caracterización estructural y óptica

En este apartado se describen las técnicas relativas al estudio de las propiedades estructurales del material, fundamentalmente la calidad de los diferentes cristales obtenidos, así como también las técnicas de caracterización óptica que además de aportar valiosa información, son útiles para identificar y estudiar niveles energéticos dentro del band-gap.

En primera instancia se presentan las técnicas relativas a la observación directa de la superficie de las muestras: microscopía óptica y de barrido electrónico. También se incluyen las técnicas relativas a la interacción de la radiación X con la materia, específicamente los diagramas de Laue y la difracción de rayos X en monocristal (concretamente las curvas de giro), y en polvo. Luego se continua con una breve descripción de la técnica de espectroscopia Raman, utilizada en la presente tesis para evaluar la presencia de precipitados de Te.

Finalmente se describen las técnicas relativas a la absorción, transmisión y luminiscencia de radiación infrarroja y visible.

4.3.2.1. Microscopía Óptica

Como primer paso para la caracterización de la superficie de las diferentes muestras, generalmente después de un ataque químico, se utiliza microscopía óptica. Se utilizó un microscopio marca Zeiss con una cámara digital Nikon CoolPix 995 acoplada al mismo.

4.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

En esta técnica de microscopía se utiliza un haz de electrones acelerados y enfocados por una serie de lentes y objetivos, que incide sobre la muestra a estudiar e interactúa con la misma generándose electrones secundarios, que son detectados y analizados para formar una imagen. Para generar el haz de electrones se utiliza un voltaje que en nuestro caso fue de 20 kV en todos los estudios.

El único requisito que presenta la técnica es que la superficie debe ser conductora. Dado que el CdTe es un semiconductor, para poder estudiar su superficie se debe depositar una fina capa de Au de 20 nm de espesor para hacerla conductora. Mediante esta técnica se obtiene información de la morfología, topografía y composición de la superficie. El equipo utilizado es un microscopio Philips XL30 que

tiene acoplado el analizador EDAX DX4i y está ubicado en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

4.3.2.3. Diagramas de Laue

Los diagramas de Laue son el patrón de difracción de rayos X característicos de un conjunto de planos para un material de una estructura dada. Para realizar el Lauegrama se sitúa la muestra en el centro de un goniómetro de tres ejes y éste en la cámara de Laue. La muestra se irradia con una fuente de rayos X proveniente de un ánodo de cobre, utilizando su línea K_{α} (longitud de onda: 1.5406 Å). La radiación difractada se recoge utilizando una placa fotográfica Polaroid, ubicada a 4 cm de la muestra en geometría de retro-dispersión.

Mediante el estudio del diagrama de Laue (que como se verá más adelante es un patrón de puntos) obtenemos información acerca de la calidad de la muestra y de la orientación cristalina de la zona en estudio, ya que dada una estructura básica cada dirección presentará un patrón de difracción característico. Para determinar dicha orientación cristalina se ha utilizado un programa de simulación de diagramas de Laue, que para una estructura dada nos proporciona los diferentes patrones de difracción de los distintos planos cristalinos [12]. Mediante la comparación de la simulación con el diagrama experimental se obtiene la orientación correcta. El equipo está ubicado en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

4.3.2.4. Difracción de rayos X en monocristal

La difracción de rayos X en mono-cristal se basa en la definición de la dirección de los fotones de rayos X y en la mono-cromaticidad de su energía. Nos proporciona una información estructural muy detallada a escala atómica con la ventaja de ser una técnica no destructiva y capaz de analizar grandes áreas.

Durante esta tesis, se ha utilizado esta técnica como método cuantitativo para comparar la calidad de los diferentes cristales obtenidos. Para ello se ha utilizado como parámetro de comparación el ancho a mitad de altura de las curvas de giro (del inglés rocking curves). En las curvas de giro, se mueven relativamente el haz de rayos X y el detector de modo de modo que se alcanza la condición de Bragg para cierto plano a un ángulo dado (llamado genéricamente 2θ). Bajo esta condición de difracción, se mueve entonces el porta muestras con respecto al eje principal (se modifica el

ángulo llamado θ), de modo que la intensidad de difracción que alcanza el detector comienza a disminuir pues deja de cumplirse la condición de Bragg. Si el cristal tiene muchas imperfecciones e impurezas los picos de difracción se ensanchan, mientras que si el cristal es perfecto los picos obtenidos en una curva de giro son muy estrechos y definidos ya que bajo cualquier mínimo desplazamiento del cristal deja de cumplirse la ley de Bragg. Por lo tanto, cuanto menor sea el ancho a mitad de altura de las curvas de giro mejor calidad presentará el cristal. Las muestras estudiadas fueron pulidas según lo descrito en el punto 4.2.1. En la Figura 4.17 se presenta un esquema de la técnica descrita anteriormente.

Todas las curvas de giro fueron hechas con un difractómetro Huber D5000 HR de alta resolución a temperatura ambiente. El equipo utilizado se encuentra en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

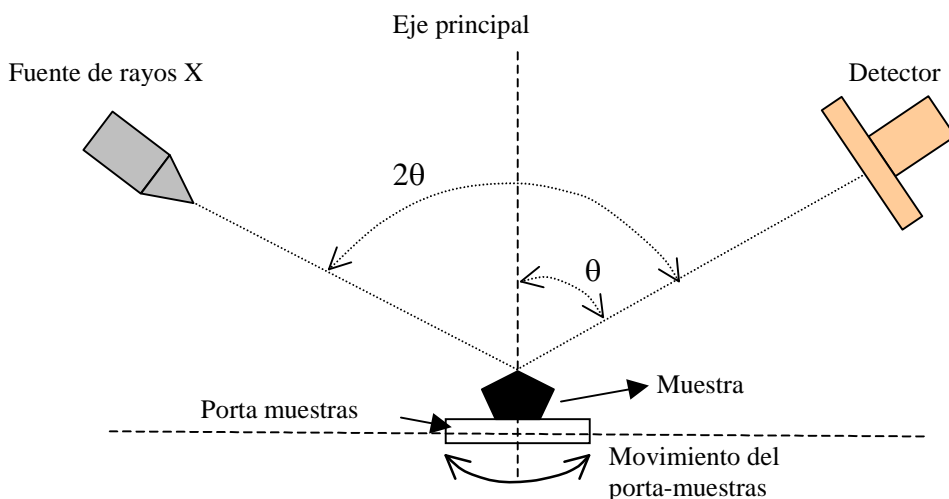


Figura 4.17. Esquema del estudio de curvas de giro donde se muestra el ángulo 2θ donde se alcanza la condición de Bragg, y el ángulo θ que posteriormente se cambia para salir de la misma.

4.3.2.5. Difracción de rayos X en polvo

La difracción de rayos X con luz sincrotrón (S-XRD) es similar en diseño a la técnica convencional de difracción de rayos X (XRD). En esta última técnica, los rayos X son difractados a través de un material cristalino, revelando el espaciado interatómico, la identidad de los átomos y su posición dentro del cristal. Sin embargo la técnica convencional de rayos X presenta muchas limitaciones como por ejemplo que

está limitada a materiales cristalinos y generalmente los estudios consumen mucho tiempo y material.

Por el contrario, S-XRD es especialmente útil para eliminar todas estas limitaciones. La técnica ofrece una resolución excepcional incluso utilizando pequeñas muestras y para la cuantificación de trazas dentro de un material. En nuestro caso la técnica ha sido utilizada para estudiar la variación del parámetro de red y del espaciado interatómico en cristales de CdTe dopados con diferentes concentraciones de Bi. El equipo de difracción de polvo de alta resolución consta de un difractómetro Theta-2Theta, con una distancia al detector de 50 cm que posibilita el estudio de las muestras en diferentes ambientes. En nuestro caso hemos realizado un estudio con la temperatura utilizando un criostato para variar la misma desde 90 K hasta 300 K en pasos de 10 K. En la Figura 4.18 se muestra el difractómetro utilizado.

Las muestras en polvo, finamente divididas se introducen en un capilar de vidrio de 300 μm de diámetro (aproximadamente 50 mg de CdTe) y luego se montan en el difractómetro para el experimento. Se utiliza el haz de rayos X del sincrotrón con una longitud de onda de 0.82700268 Å (λ). Se colectan los datos correspondientes a las líneas de difracción de los planos (111), (220), (311), (400), (331) y (422) del CdTe.

Los picos de difracción se ajustan utilizando el programa ESRF, mediante una función pseudo-Voigt de donde se extrae el máximo de intensidad en cada plano, tanto en unidades de espaciado interatómico, como en ángulo de difracción. Sabiendo que:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Ec. 4.1}$$

Donde d_{hkl} es el espaciado interatómico del plano con índices de Miller h , k y l , y a es el parámetro de red del material. Si combinamos la Ec. 4.1 con la ley de Brag obtenemos:

$$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{2a}{\lambda} \sin\theta \quad \text{Ec. 4.2}$$

Con θ el ángulo de difracción correspondiente al máximo del pico del plano (h,k,l). Por lo tanto, si se representa la raíz de la suma de los cuadrados de los índices de Miller en función del seno del ángulo de difracción, de la pendiente podemos obtener el parámetro de red del material. Como se comentara anteriormente el estudio se realizó sobre muestras con diferente contenido de Bi y a diferentes temperaturas.

El estudio fue realizado durante un experimento en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Francia, durante el mes de Octubre de 2006. Se utilizó la línea N° 25 del haz sincrotrón (BM25), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) del Ministerio de Educación y Ciencias de España, bajo la supervisión del Dr. Germán Castro.



Figura 4.18. Difractómetro de rayos X perteneciente a la línea BM25 del ESRF.

4.3.2.6. Espectroscopia Raman

Dada la complejidad de la técnica de espectroscopía Raman, y debido a que durante el desarrollo de la Tesis ha sido utilizada únicamente para evaluar la presencia de precipitados de Te y Bi, sólo se dará una breve introducción cualitativa de la técnica evitando cualquier tipo de formalismo matemático.

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier

material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material sobre el que incide un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado, e independientes de la luz incidente. Se trata de una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar sin que se necesite ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destruktiva.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la Figura 4.19.

Cuando los fotones de luz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Plank) mucho mayor que la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional superior

no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

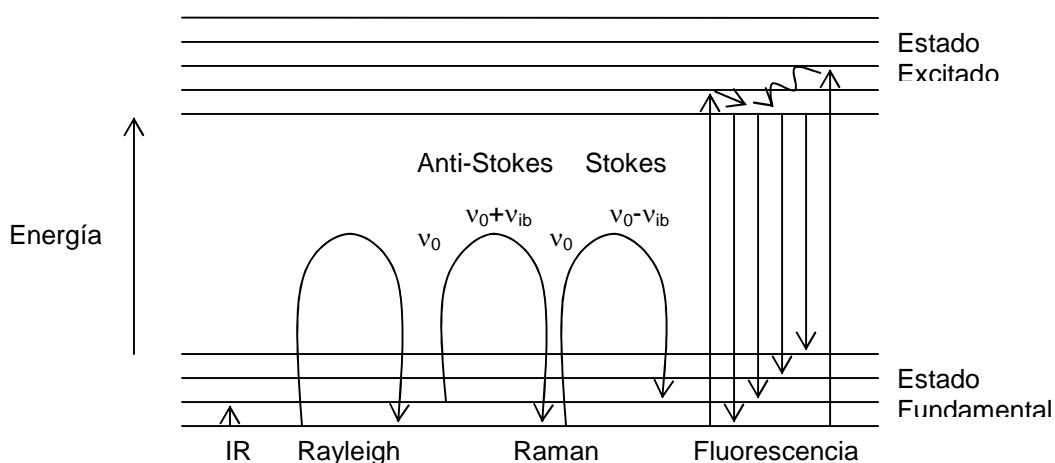


Figura 4.19. Diagrama energético de estados energéticos para diferentes tipos de procesos excitación-desexcitación.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético, la molécula vuelve al mismo nivel de energía que antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia que el incidente dando lugar a la dispersión Rayleigh.
- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón). En este caso pueden darse dos fenómenos:
 1. si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes.
 2. si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula inicialmente antes del choque, no se encontraba en su estado

vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_r característicos de su estructura poli-atómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda y se expresa en cm^{-1} .

En la presente Tesis, se han realizado medidas de micro-Raman, utilizando un espectrómetro Raman DILOR XY, acoplado a un microscopio metalográfico, utilizando como fuente de excitación la línea a 514.9 nm de un láser de Ar+, enfocado sobre las muestras con el objetivo del microscopio, que al mismo tiempo colecta la luz dispersada. Las medidas fueron realizadas por el Dr. Oscar Martínez del Departamento de Física de la Materia Condensada, E.T.S. Ingenieros Industriales, Universidad de Valladolid, Valladolid, España.

4.3.2.7. Absorción Óptica

La mayoría de los materiales absorbe luz y el grado en que lo hace es función de la longitud de onda de la misma. Debido a que la absorción en la porción del espectro correspondiente al visible y al ultravioleta cercano, es generalmente el resultado de la absorción de la luz por electrones en átomos, iones o moléculas, las características de dicha absorción proporcionan una considerable cantidad de información sobre la estructura electrónica.

Un espectrofotómetro es un instrumento que mide la absorción óptica en un material como función de la longitud de onda. Hay cuatro componentes fundamentales en un espectrofotómetro: la fuente de luz (generalmente una lámpara de filamento de tungsteno o una lámpara de gas); un mono-cromador cuya entrada es la luz de la lámpara y la salida una luz altamente monocromática; una cámara para la muestra y un detector que mide la cantidad de luz que ha atravesado la muestra (generalmente son fotodiodos de silicio o germanio o tubos foto-multiplicadores). En la Figura 4.20 se presenta un esquema del principio de medida de la absorción o transmisión óptica en un material.

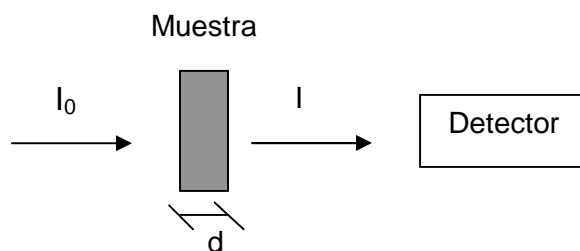


Figura 4.20. Luz de intensidad I_0 atraviesa una muestra de espesor d disminuyendo su intensidad a un valor I medida por el detector.

La luz de cierta longitud de onda λ que tiene una intensidad inicial I_0 incide normalmente en la muestra de interés. Después de atravesarla su intensidad disminuye a cierto valor I , debido a la absorción dentro de la muestra o a la reflexión en la superficie de la misma. Midiendo I_0 e I se puede determinar la transmisión de la muestra a cierta λ según:

$$T_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{I_{0\lambda}} \quad \text{Ec. 4.3}$$

Además del concepto de transmisión, se utilizan otras formas prácticas de presentar la absorción óptica en unidades de absorbancia o densidad óptica y mediante el coeficiente de absorción. La absorbancia es una cantidad adimensional definida como:

$$A = -\log_{10} T \quad \text{Ec. 4.4}$$

Por otra parte el coeficiente de absorción es útil cuando se comparan muestras de diferente espesor ya que a diferencia de la transmitancia o la absorbancia es independiente de dicho parámetro. Para determinar el coeficiente de absorción (α) debemos relacionar I e I_0 mediante la ley de Bourger:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{Ec. 4.5}$$

Si relacionamos las ecuaciones 4.3, 4.4 y 4.5 llegamos a una expresión que vincula el coeficiente de absorción con la absorbancia de la muestra (generalmente el

espesor d de la muestra se expresa en cm y por lo tanto el coeficiente de absorción tiene unidades de cm^{-1}).

$$\alpha \approx \frac{2.303A}{d} \quad \text{Ec. 4.6}$$

Las medidas de absorción se han realizado con un espectrofotómetro de doble haz con transformada de Fourier Bomem DA8, utilizando como fuente de luz una lámpara de tungsteno en un rango de longitud de onda desde 800 nm hasta 2500 nm a temperatura ambiente, sobre muestras de 5 mm de espesor, en el Instituto de Física de la Universidad de Parma, bajo la dirección del Prof. Andrea Baraldi, en una estancia de Investigación en el período de Junio-Julio de 2005.

4.3.2.8. Espectrometría infrarroja de transmisión con transformada de Fourier

El estudio de los espectros de transmisión en el infrarrojo se ha utilizado en la presente tesis para comparar tanto la calidad de los cristales preparados en diferentes condiciones, así como también para cuantificar la evolución de los precipitados e inclusiones (específicamente los precipitados de Te), presentes generalmente en el material y como ya se comentara anteriormente, que deterioran las propiedades ópticas y eléctricas del material [12].

Más concretamente, a través de la obtención del espectro de extinción a temperatura ambiente se puede extraer valiosa información acerca de la concentración de precipitados de Te analizando las contribuciones debidas a las transiciones cercanas a la banda de valencia y a la dispersión de la luz por dichas partículas.. El coeficiente de extinción (ε) viene dado por la suma de las contribuciones de absorción y dispersión de la luz según:

$$\varepsilon = \alpha + \sigma \quad \text{Ec. 4.7}$$

Donde α es el coeficiente de absorción y σ el coeficiente de dispersión y se determina mediante:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\varepsilon d}}{1-R^2 e^{-2\varepsilon d}} \quad \text{Ec. 4.8}$$

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad \text{Ec. 4.9}$$

Donde R es la reflectancia, n el índice de refracción y d el espesor de la muestra. Si tenemos en cuenta que la transmitancia máxima (T_R) para muestras muy delgadas es del 65% [12], considerando que en dicho caso $\varepsilon \cdot d \ll 1$ obtenemos que:

$$T_R = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} \quad \text{Ec. 4.10}$$

Por lo que:

$$\frac{T}{T_R} = \frac{(1-R)^2 e^{-\varepsilon d}}{1-R^2 e^{-2\varepsilon d}} \quad \text{Ec. 4.11}$$

Si despejamos de la ecuación anterior el coeficiente de extinción se obtiene la siguiente expresión (donde la solución negativa de la ecuación de segundo grado se ha descartado):

$$\varepsilon = \frac{-1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R)^2 T_R + \sqrt{(1-R^2)^2 T_R^2 + 4T^2 R^2}}{2TR^2} \right) \quad \text{Ec. 4.12}$$

Mediante la expresión anterior podemos determinar el coeficiente de extinción en función de la energía conociendo los espectros de transmisión y de reflexión de la muestra, además lógicamente de su espesor (recuérdese que T_R es igual a 0.65 en nuestro caso). Una vez obtenido el coeficiente de extinción se procede al análisis de sus diferentes contribuciones, que retomando la ecuación 4.7 se pueden resumir en la siguiente ecuación:

$$\varepsilon(h\nu) = \alpha_{ivb}(h\nu) + \alpha_{imp}(h\nu) + \sigma(h\nu) \quad \text{Ec. 4.13}$$

Donde se ha tenido en cuenta que la contribución a la absorción tiene dos componentes: una debido a las transiciones cercanas a la banda de valencia (α_{ivb}) y la otra debida a las impurezas (α_{imp}); mientras que el término de dispersión está determinado por la presencia de precipitados de Te. De existir otro tipo de partículas

que pudieran dispersar la luz (por ejemplo precipitados de dopantes en caso de material dopado), la ecuación anterior debería corregirse incluyendo dicha contribución. A continuación se discuten brevemente cada uno de los términos involucrados en la ecuación 4.13.

α_{ivb} – esta contribución es la dominante a bajas energías (menores de 0.2 eV). Puede determinarse como el producto entre la sección de captura de fotones (q_{ivb}) y la concentración de huecos (p), es decir:

$$\alpha_{ivb}(h\nu) = q_{ivb}(h\nu)p \quad \text{Ec. 4.14}$$

$$q_{ivb}(h\nu) = \sqrt{h\nu} e^{\left(-\frac{m_2}{m_1-m_2} \frac{h\nu}{kT}\right)} \left(1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}\right) \quad \text{Ec. 4.15}$$

Siendo m_1 y m_2 las masas de huecos pesados y livianos respectivamente, k la constante de Boltzmann y T la temperatura ($T = 300\text{K}$ en todos los casos). Entonces, mediante una curva de calibración realizada a 0.124 eV [12], donde se ha determinado un valor de $2,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$ para q_{ivb} , conociendo el valor de ε y suponiendo que a dicha energía sólo la contribución por transiciones en la banda de valencia es significativa, se puede estimar el valor de la concentración de huecos p .

σ_{ivb} – esta contribución es la dominante a altas energías (mayores de 0.5 eV). Es función de la concentración de precipitados de Te (N) de la forma:

$$\sigma(h\nu) = q_{\sigma} N \quad \text{Ec. 4.16}$$

Siendo q_{σ} la sección eficaz de dispersión de los precipitados que depende del tamaño medio de las partículas dispersoras. También existe una curva de calibración en este caso y a partir del valor de ε para una energía de 0.57 eV (donde se supone que a dicha energía la contribución debida a la dispersión es mayoritaria) se puede determinar la concentración de precipitados [11].

α_{imp} – esta contribución está caracterizada por tener un mínimo a 0.15 eV debido posiblemente a la absorción de alguna impureza característica del CdTe (probablemente Cu). Su contribución se estima a partir de la diferencia resultante de restar las dos contribuciones anteriores al coeficiente de extinción.

El espectro de extinción se obtiene a partir de las medidas de transmisión (T) realizadas con un espectrómetro FT-IR Bruker IFS60v, entre 7000 cm^{-1} hasta 500 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y utilizando como referencia la propia lámpara del instrumento. Las medidas fueron realizadas en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid.

4.3.2.9. Fotoluminiscencia

La luminiscencia es la emisión de radiación óptica resultante de un proceso de excitación-desexcitación, entre niveles de energía de átomos y/o moléculas. Podemos clasificar el fenómeno de luminiscencia de acuerdo con el modo de excitación, según el siguiente esquema:

Absorción de luz \rightarrow *Fotoluminiscencia*

Partículas de alta energía \rightarrow *Radioluminiscencia*

Rayos catódicos o haces de electrones \rightarrow *Catodoluminiscencia*

Campo eléctrico \rightarrow *Electroluminiscencia*

Recombinación de iones y activación térmica \rightarrow *Termoluminiscencia*

Reacción química de oxidación \rightarrow *Quimioluminiscencia*

Procesos biológicos y enzimáticos \rightarrow *Bioluminiscencia*

Fricción y fuerzas estáticas \rightarrow *Triboluminiscencia*

El fenómeno de fotoluminiscencia (conocido como PL, del inglés photoluminescence), es un proceso de emisión de luz originado por la recombinación radiativa de los electrones o huecos desde sus estados excitados hasta sus respectivos niveles fundamentales de energía.

Uno de los procesos que caracterizan la fotoluminiscencia, es la absorción óptica. Evidentemente los fotones incidentes en la superficie de un material pueden tener energía mayor o menor que su energía de banda prohibida (E_g). Cuando esta energía es mayor que E_g , es suficiente para excitar los portadores desde la banda de valencia a la de conducción y genera una densidad excedente de electrones y huecos. En caso que la energía fuera menor que E_g la transmisión de fotones a través del material en principio ocurriría sin absorción. Otros procesos físicos importantes en fotoluminiscencia son los de recombinación, esto es, interacción de electrones y huecos del material con emisión radiativa para retornar al estado inicial. Las tipos de recombinación más importantes pueden resumirse en los siguientes comentarios:

i. **Recombinación banda-banda:** es el proceso que transcurre cuando electrones de la banda de conducción y huecos en la banda de valencia se recombinan directamente. En este proceso el electrón debe tener una energía del orden de la energía de la banda prohibida. Esta energía puede ser emitida en forma de luz o en forma de calor (éste último proceso ocurre a altas temperaturas o en semiconductores altamente dopados).

ii. **Recombinación por centros de impurezas:** en este caso imperfecciones presentes en los semiconductores pueden perturbar la perfecta periodicidad de la red cristalina, y el resultado puede ser la introducción de niveles de energía en la banda prohibida. Estos niveles de energía actúan como un trampolín en la transición de electrones y huecos entre la banda de conducción y la banda de valencia. La recombinación ahora es un proceso de dos o más pasos.

iii. **Recombinación por excitones:** es un tipo de recombinación mediada por un excitón (excitón es el nombre dado al sistema de electrones y huecos ligados uno a otro por una atracción coulombiana mutua). Este procedimiento excitónico es importante en fotoluminiscencia porque es un indicador de la calidad de la muestra. Si el semiconductor es puro, la atracción coulombiana generada entre los electrones y huecos puede enlazarlos y el estado formado es llamado de excitón libre. La emisión de radiación tiene lugar en la forma de una fina línea espectral. Cuando en el semiconductor están presentes impurezas, se obtienen los excitones ligados, los cuales al recombinarse, su emisión es caracterizada por un espectro de línea más fina y con menor energía que los excitones libres. Ambos excitones, libres y ligados, ocurren simultáneamente en el mismo material, los cuales en cada caso pueden ser identificados por la energía y la intensidad de la banda.

En general, las medidas de PL realizadas en monocristales nos permiten evaluar su calidad estructural y su pureza. Al mismo tiempo nos dan gran información acerca de las diferentes impurezas y los defectos estructurales presentes en el material.

En los semiconductores, dado que la interacción entre los excitones y la celda es débil, éstos se trasladan una rango importante dentro del cristal por lo que pueden ser afectados significativamente por impurezas y defectos. Por lo tanto se observa frecuentemente la luminiscencia de excitones enlazados a impurezas o defectos así como también la recombinación mediada por pares impureza donora-impureza

aceptora, aportando muy valiosa información sobre la estructura de niveles de energía dentro del band-gap.

El equipamiento básico necesario para las medidas de fotoluminiscencia generalmente consiste en: una fuente de excitación (normalmente la luz de un láser), un monocromador y un detector. Además, debido a que las medidas suelen ser a bajas temperaturas se necesita un criostato aparte de un sistema óptico para focalizar la luz de excitación sobre la muestra y para recoger la luz emitida por la muestra y dirigirla hacia el mono-cromador, y el sistema electrónico necesario para la cuantificación y tratamiento de la señal proveniente del detector (pre-amplificadores, amplificadores, tarjetas de interfase, etc.). En la Figura 4.21 se muestra un diagrama típico de un equipo de fotoluminiscencia. Por otra parte, las muestras de CdTe estudiadas deben tener una superficie de calidad óptica, puliéndose según lo indicado en el apartado 4.2.1.

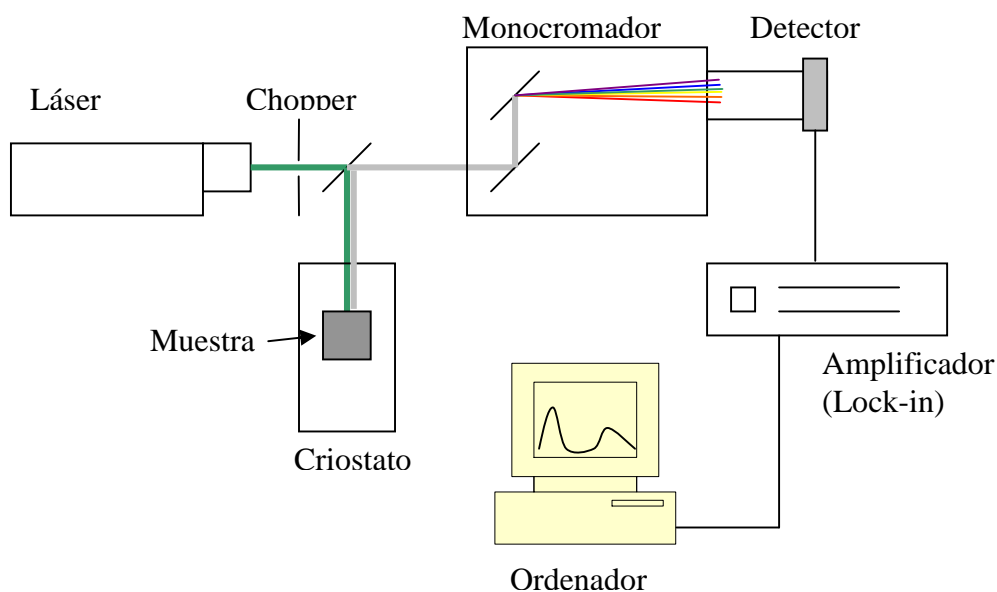


Figura 4.21. Esquema de un equipo típico de fotoluminiscencia. Las líneas en verde representan la luz de excitación, las grises la luz emitida por la muestra (señal) y las líneas multicolores dicha señal luego de ser mono-cromada.

El estudio de los espectros de CdTe presenta cuatro regiones (A, B, C y D) tal y como se presenta en la Figura 4.22, donde se observa un espectro típico de CdTe detallando dichas regiones. Una descripción de las características más importantes de cada una se presenta a continuación. En cualquier caso, en el Apéndice 5 se recogen las emisiones más importantes en el espectro de CdTe y su posible asignación, que

servirán como base para el estudio de los diferentes espectros obtenidos en la presente Tesis.

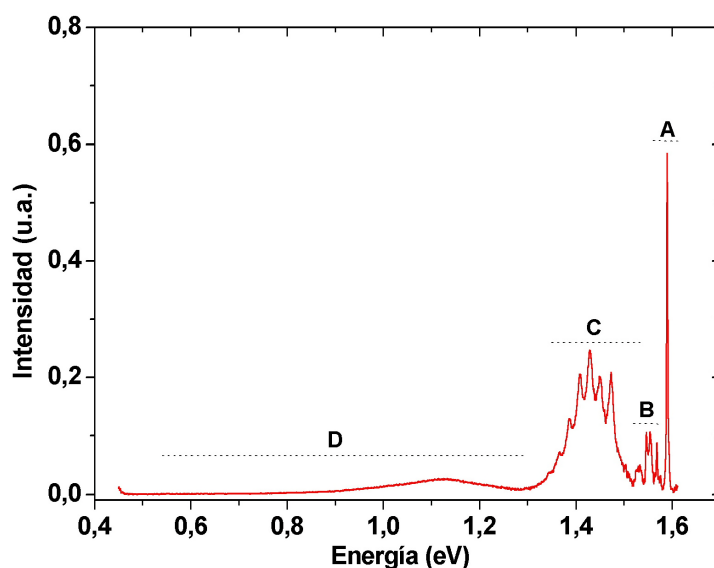


Figura 4.22. Espectro de fotoluminiscencia de CdTe donde se detallan las cuatro regiones de energía que generalmente se estudian por separado.

Región A – Es la zona más cercana al borde de la banda prohibida formada por las emisiones excitónicas debidas a excitones libres y ligados, ya sea a impurezas donoras o aceptoras superficiales. De esta región se puede extraer importante información acerca de la calidad cristalina de la muestra, dada por la presencia del pico correspondiente al excitón libre y determinando la anchura de pico a mitad de altura. Evidentemente a menor anchura de banda mayor es la calidad de la muestra. Además, comparando la intensidad de las emisiones debidas a la recombinación de excitones ligados a impurezas donoras y aceptoras se puede tener una idea acerca del tipo de conductividad eléctrica del material.

Región B – En esta región encontramos la recombinación entre estados donores y aceptores, es decir sin intervención de las bandas. Además generalmente encontramos las réplicas fonónicas de las emisiones de la Región A. También nos da información fundamental acerca de la presencia de diferentes impurezas, como puede verse en el Apéndice 5.

Región C – Esta compleja región de los espectros de CdTe tiene varias contribuciones [14]. Suelen estar superpuestas bandas debido a la recombinación a

través de defectos estructurales como dislocaciones o tensiones en la red y debidas a defectos en forma de complejos, cuya parte aceptora tiene una estructura del tipo $(V_{Cd}-D_{Te})^-$ como el caso de $(V_{Cd}-Cl_{Te})$ [15], y cuya parte donora suele ser alguna impureza superficial [16]. Tiene una forma típica de una línea principal (llamada réplica fonón cero, ZPL), y una serie de réplicas fonónicas, que pueden modelarse mediante la ecuación de Huang-Rhys y vincularse con el tipo de impureza que la origina [16], mediante:

$$I_n = I_{n-1} \sum_n (e^{-S} \frac{S^n}{n!}) \quad \text{Ec. 4.17}$$

$$I_{n-1} = \frac{A}{(4(E - E_{Z0} + ndE)^2 + E_D^2)} \quad \text{Ec. 4.18}$$

Siendo I_n es la intensidad de la réplica n , I_{n-1} está relacionado con la intensidad de la réplica fonónica anterior, n el número de fonones y S es el número de Huang-Rhys, que está también relacionado con el número medio de fonones emitidos en la transición. Este depende además de la naturaleza química del donador que origina la banda y por lo tanto adopta valores diferentes según el grado de acople de la impureza presente en el defecto con la red de CdTe. La intensidad de cada una de las líneas se aproxima a una gaussiana, viniendo determinada en parte por la ecuación 4.18 donde A es el área del pico, E la energía, E_{Z0} la posición en energías de la réplica fonón cero, dE la energía del fonón y E_D está relacionado con la energía de enlace del excitón en la parte con carácter aceptor del defecto. Por lo tanto, dependiendo de la especie química involucrada en la transición, se tiene un número diferente de Huang-Rhys y este parámetro puede utilizarse para identificar diferentes impurezas. En el Apéndice 5 se recogen los valores del parámetro de Huang-Rhys para diferentes impurezas presentes en la Banda A.

En cuanto a las bandas originadas por defectos estructurales, se encuentra una emisión centrada a 1.47 eV llamada genéricamente banda Y y que se sospecha está relacionada con recombinaciones en dislocaciones y fronteras de granos [17]. Esta banda también se puede ajustar mediante la ecuación de Huang-Rhys, presentando generalmente un número bajo de S debido a que se origina por defectos que tienen un bajo acople con la red.

Región D – Es la zona representada por las emisiones debidas a recombinaciones en niveles más profundos. En particular en esta región encontramos la banda 1.1 eV que

presenta una estructura compleja y existen evidencias que está relacionada con las vacantes de Te [18]. Además en esta región, en el caso de que el dopante introduzca niveles profundos podrían existir emisiones debidas a dichos niveles.

Las medidas realizadas durante la Tesis han sido llevadas a cabo en tres diferentes Laboratorios. Los estudios de fotoluminiscencia en función de la temperatura e intensidad del láser se han hecho en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. El equipamiento consiste en un láser de Ar Spectra Physic 2020-05 como fuente de excitación, utilizando un mono-cromador 1681 0.22m Spex acoplado a un detector de Ge North Coast Scientific Corporation EO-817L, al que se le aplica un voltaje de 250 V y se refrigera con $N_{2(l)}$. La señal se trata con un amplificador Lock-in EG&G 5207. La muestra se dispone en un criostato de He con circuito cerrado y la temperatura se ajusta con un controlador SI 9650.

Los estudios de fotoluminiscencia de alta resolución se realizaron en el Mathematic and Physic Institut de la Charles University de Praga, República Checa, bajo la dirección del Prof .J. Franc durante una estancia en dicho Instituto, en el período comprendido entre Septiembre-Noviembre de 2006. El equipo consiste en un espectrómetro Broker por transformada de Fourier IFS66/S con detectores de Si e InSb, cubriendo el rango espectral (0.45-1.7 eV). La muestra se dispone en un criostato con un flujo continuo de He, alcanzando una temperatura de 4.5 K. Como fuente de excitación se utiliza un láser de He-Ne E15mW. Los espectros se corrigen con respecto a la sensibilidad de los detectores.

Los estudios de mapas bidimensionales de fotoluminiscencia se han llevado a cabo en el Material Physic Institut de la Freiburg University de Friburgo, Alemania, bajo la dirección del Dr. Michael Fiederle en el período de Abril-Mayo de 2006. Se utiliza como fuente de excitación un láser de Ar enfocando el spot (50 μm) con un objetivo de microscopio que a la vez colecta la luz emitida por la muestra y la envía a un mono-cromador 1681 0.22m Spex. La señal se mide con un detector de Ge North Coast Scientific Corporation EO-817L al que se le aplica un voltaje de 300 V y un amplificador Lock-in EG&G 5207. La muestra se encuentra en un criostato de flujo de $N_{2(l)}$ solidario a un sistema de traslación X-Y motorizado, con un desplazamiento entre 0.01 y 2.00 mm.

4.3.3. Técnicas de caracterización eléctrica

Las propiedades eléctricas del material son fundamentales ya que uno de los requisitos más importantes para casi todas las aplicaciones del CdTe es que presente alta resistividad eléctrica. A continuación se resumen brevemente las técnicas utilizadas para estimar la resistividad del material: característica I-V y Contactless Resistivity Mapping (CoReMa) basada en la técnica Time Dependent Charge Measurement (TDCM).

4.3.3.1. Característica I-V

Para realizar la característica I-V de una muestra se deposita previamente en las superficies contactos de Au según lo descrito en la sección 4.2.3.1. Entonces se aplica voltaje a la muestra con una fuente NHQ-105L con un voltaje máximo de 5000 V ($\pm 1V$) y se mide la intensidad de corriente con un electrómetro Keithley 6840. En caso que la característica I-V siga la Ley de Ohm se estima la resistividad de la muestra (ρ) según:

$$\rho = \frac{1}{p} \frac{A}{l} \quad \text{Ec. 4.19}$$

Siendo p la pendiente de la característica I-V, A es el área de los contactos eléctricos y l es la separación entre contactos (generalmente el espesor de la muestra).

Las determinación de la característica I-V para las diferentes muestras estudiadas ha sido realizada en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Universidad Autónoma de Madrid, y el montaje y puesta a punto de esta técnica ha sido parte del desarrollo experimental de la presente Tesis.

4.3.3.2. Contactless Resistivity Mappings (CoReMa)

Mediante este método se pueden realizar topografía de resistividad en grandes áreas que permiten estudiar los mecanismos de compensación eléctrica, como se verá en el capítulo de resultados experimentales. Se basa en la técnica de TDCM, es decir en medir el tiempo de relajación de un capacitor construido a partir del CdTe como dieléctrico [19]. La mayor ventaja de esta técnica es que no se necesitan contactos

eléctricos en la muestra y por lo tanto la resistividad se determina directamente, sin tener que estimar ningún tipo de parámetro geométrico como en el caso de la característica I-V. Además al no necesitar contactos eléctricos permite realizar topografía con resolución de 1 mm^2 .

La técnica se basa en que todo semiconductor puede ser caracterizado por el tiempo de relajación dieléctrica τ . Este parámetro puede relacionarse con la constante dieléctrica ϵ y con la resistividad del material ρ según:

$$\tau = \epsilon \epsilon_0 \rho \quad \text{Ec. 4.20}$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío. En principio el tiempo de relajación puede ser fácilmente medido situando el material dentro de un par de placas paralelas de área A separadas una distancia d igual al espesor de la muestra. El circuito equivalente resultante (Figura 4.23), es un capacitor C_S en paralelo con una resistencia R_S dados por:

$$C_S = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d} \quad \text{Ec. 4.21}$$

$$R_S = \frac{d \rho}{A} \quad \text{Ec. 4.22}$$

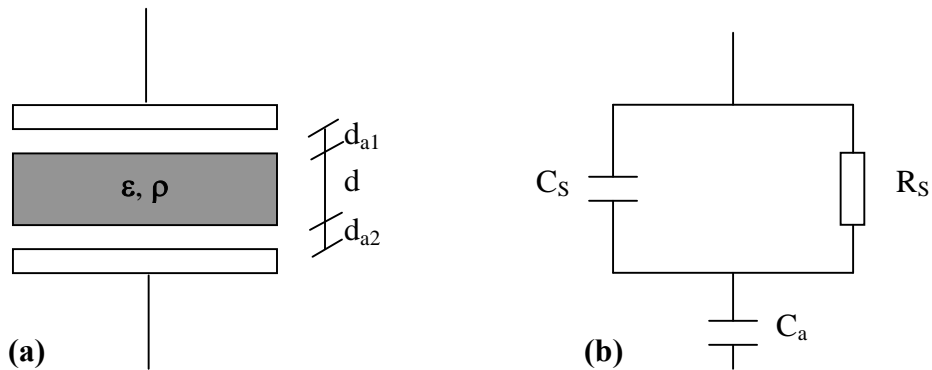


Figura 4.23. a – Esquema del semiconductor con las dos placas paralelas y el espacio de aire resultante entre ellos (d_{a1} y d_{a2}), b – circuito equivalente del esquema anterior donde C_a es la capacidad equivalente de los dos espacios de aire entre el semiconductor y las placas paralelas.

La constante de tiempo de este circuito es idéntica a la dada por la ecuación 4.20 y viene dada por la ecuación 4.23, y puede determinarse usando dos métodos experimentales diferentes: evaluando la dependencia de la impedancia compleja o midiendo la respuesta del circuito en el dominio de tiempos después de una excitación.

$$\tau = R_S C_S = \varepsilon \varepsilon_0 \rho \quad \text{Ec. 4.23}$$

Nosotros trabajaremos midiendo en el dominio de tiempos, y para entender este tipo de medidas se asume que ambos capacitores en la Figura 4.23b se están descargando. A tiempo $t = 0$ s se aplica un voltaje U (por ejemplo de onda cuadrada) al circuito, cargándose instantáneamente según la ecuación 4.24 donde C es la capacidad total del circuito dada por la ecuación 4.25:

$$Q(0) = CU \quad \text{Ec. 4.24}$$

$$C = \frac{C_a C_S}{C_a + C_S} \quad \text{Ec. 4.25}$$

Para $t > 0$, el voltaje aplicado a C_S provoca el transporte de portadores a través de la muestra descargando dicho capacitor. Al mismo tiempo la carga es transportada a C_a debido a que el voltaje U permanece sin cambios. Eventualmente C_S estará completamente descargado y C_a completamente cargado según (para un tiempo que llamaremos infinito), según la siguiente ecuación:

$$Q(\infty) = C_a U \quad \text{Ec. 4.26}$$

Si planteamos el transporte de carga en el sistema teniendo en cuenta la descarga del capacitor C_S y la carga del capacitor C_a , llegamos fácilmente a la ecuación diferencial:

$$R_S \frac{dq}{dt} - \frac{q}{C_S} = -\frac{q}{C_a} \quad \text{Ec. 4.27}$$

Resolviendo la ecuación diferencial 4.26 obtenemos una expresión para la carga en el circuito a cualquier tiempo t , donde $\tau_c = R_S(C_a + C_S)$ es el tiempo de

relajación característico del circuito, es decir el tiempo en que la carga demora en incrementarse en un valor igual a $1/e$:

$$Q(t) = \frac{C_a^2}{C_a + C_s} U(1 - e^{-t/\tau_c}) + Q(0) \quad \text{Ec. 4.28}$$

Por lo tanto la carga en función del tiempo $Q(t)$ puede ser medida mediante un amplificador sensible a la carga, de modo que combinando la ecuación 4.28 con las ecuaciones 4.24 y 4.26 obtenemos una expresión para la resistividad del material sin necesidad de medir directamente C_s o C_a , que tiene la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{C_s \tau_c}{(C_a + C_s) \epsilon \epsilon_0} = \frac{Q(0) \tau_c}{Q(\infty) \epsilon \epsilon_0} \quad \text{Ec. 4.29}$$

Entonces, para medir la resistividad ρ solamente necesitamos medir las cantidades $Q(0)$, $Q(\infty)$ y τ_c que se obtienen directamente, obteniéndose la dependencia de la distribución de la carga con el tiempo mediante un osciloscopio. En la Figura 4.24 se presenta la distribución de la carga en función del tiempo después de aplicar un voltaje de onda cuadrada con un máximo de voltaje U , obteniéndose a partir de dicha distribución los valores $Q(0)$, $Q(\infty)$ y τ_c .

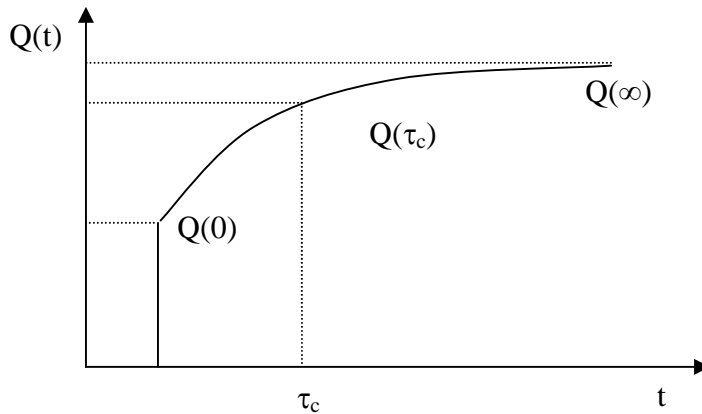
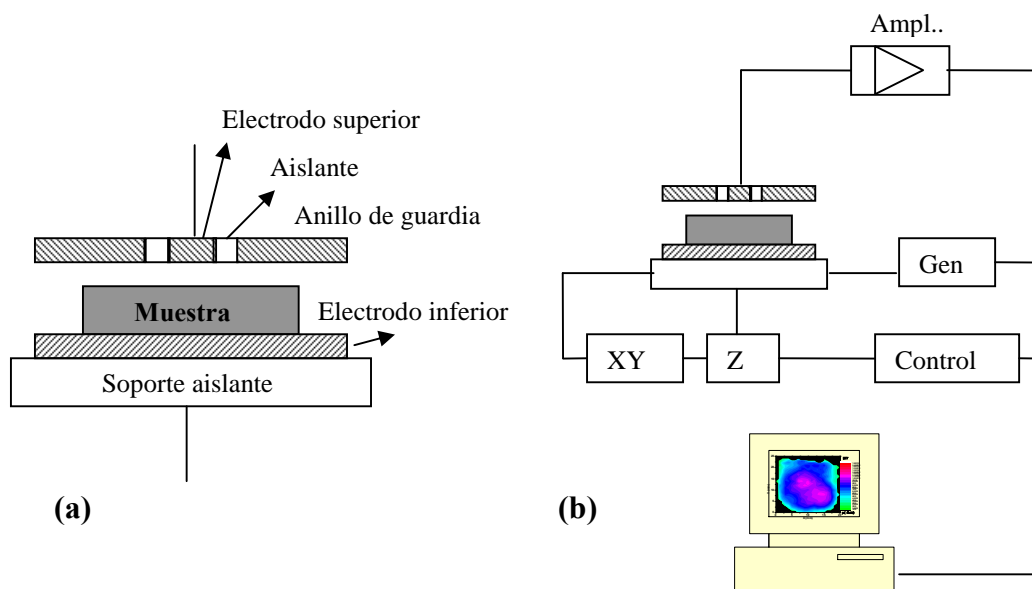


Figura 4.24. Distribución de carga en función del tiempo de donde se extraen los parámetros $Q(0)$, $Q(\infty)$ y τ_c .

El equipo utilizado para las medidas de resistividad consiste en un porta muestras que a la vez actúa como contacto inferior, más un electrodo superior solidario a un sistema de traslación X-Y-Z motorizado. A la muestra se le aplica un voltaje de onda cuadrada con una frecuencia de 20 Hz utilizando un generador de ondas Keithley de 10 MHz. La carga generada se recoge en un amplificador de carga con un tiempo de respuesta mínimo de 2 μ s lo que permite medir resistividades mayores a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$. Todo este sistema se encuentra dentro de una caja Faraday que permite aislar el equipo eléctricamente y medir en condiciones de oscuridad. La señal del amplificador se recoge en un osciloscopio Tektronix y es enviada a un ordenador para su procesamiento. En las Figuras 4.25a y 4.25b se presentan esquemas del sistema de electrodos y del sistema total de medidas respectivamente, y en la Figura 4.26 se muestra una fotografía del equipo utilizado donde destaca la caja de Faraday con el sistema de electrodos, acoplado al sistema de traslación y el amplificador de cargas.

Las medidas de resistividad por esta técnica fueron realizadas en el Material Physic Institut de la Freiburg University de Friburgo, Alemania, bajo la dirección del Dr. Michael Fiederle durante una estancia de investigación en el período de Abril-Mayo de 2006.



Figuras 4.25. a – Esquema del sistema de electrodos, b – esquema del sistema de medidas (Gen – generador de ondas, Ampl. – amplificador de carga, Control – control del sistema de movimiento).

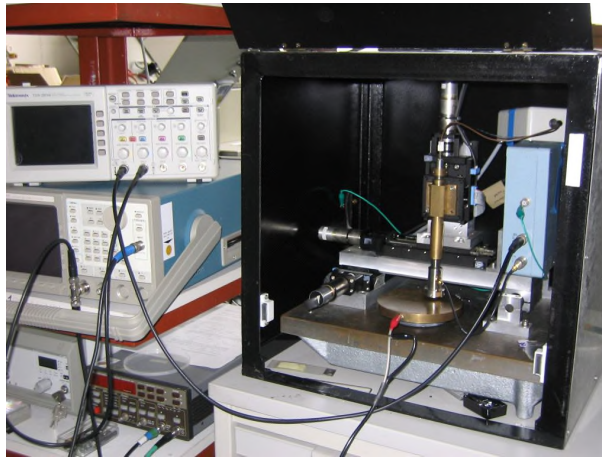


Figura 4.26. Equipo de medida de mapas de resistividad (Contactless Resistivity Mapping CoReMa) mediante Time Dependent Charge Measurement.

4.3.4. Técnicas Fotoconductoras

La fotoconductividad es el aumento en la conductividad eléctrica de un semiconductor, cuando se expone a una fuente de iluminación. A partir de las diferentes técnicas fotoconductoras existentes se puede extraer valiosa información acerca de las propiedades electrónicas y de transporte de cargas en el material como se mostrará a continuación.

Las diferentes caracterizaciones deben realizarse sobre dispositivos, es decir sobre cristales de CdTe en los que se haya depositado previamente contactos metálicos. Para ello se han seguido los procedimientos explicados en los apartados 4.2.3.1 y 4.2.3.2.

4.3.4.1. Dependencia de la fotoconductividad con la longitud de onda

Es la medida de fotoconductividad más comúnmente utilizada. La técnica consiste en aplicarle a la muestra un campo eléctrico continuo constante e iluminarla con una fuente de luz de longitud de onda variable. Cambiando la longitud de onda de la luz incidente se mide la foto-corriente que atraviesa la muestra y se representa en una gráfica los valores de fotocorriente en función de λ . A partir de la gráfica anterior se puede estimar el band-gap del material que corresponde a la longitud de onda donde la foto-corriente cae a la mitad de su valor máximo en el borde de absorción. Se puede obtener además información acerca de la existencia de centros profundos

fotosensibles y su energía aproximada, y de los mecanismos de conducción en el material.

Para medir la fotoconductividad en función de la longitud de onda se utiliza el equipamiento esquematizado en la Figura 4.27. A la muestra se le aplica un voltaje continuo y constante (V), utilizando una fuente de voltaje NHQ-105L (se aplicaron 5V en todos los casos) y se ilumina con una fuente de luz monocromática proveniente de un mono-cromador CM110 1/8m Spectra Physic. El monocromador posee una lámpara de tungsteno como fuente de iluminación. La luz que incide sobre la muestra se modula utilizando un chopper mecánico Bentham. De esta forma se genera una señal alterna que se mide con un lock-in Stanford SR830 DSP en paralelo con una resistencia eléctrica (R) que a la vez está en serie con la muestra. El valor de dicha resistencia se ajusta según el valor de la resistencia de la propia muestra pues deben ser del mismo orden de magnitud.

De esta forma medimos foto-voltajes en vez de foto-corrientes ya que tiene dos ventajas principales. En primer lugar la propia medida de voltajes mediante un lock-in es menos susceptible al ruido electrónico y puede medirse con mucha mayor exactitud que la corriente, disminuyendo el error en la medida, ya que el propio lock-in actúa como amplificador y en segundo término, al modular la luz en la muestra se genera una corriente alterna a través de ella y por lo tanto con el lock-in como es evidente se mide un voltaje de alterna. Poniendo en fase el lock-in con el chopper se logra eliminar buena parte del ruido en la medida, especialmente el ruido electrónico y el ruido térmico.

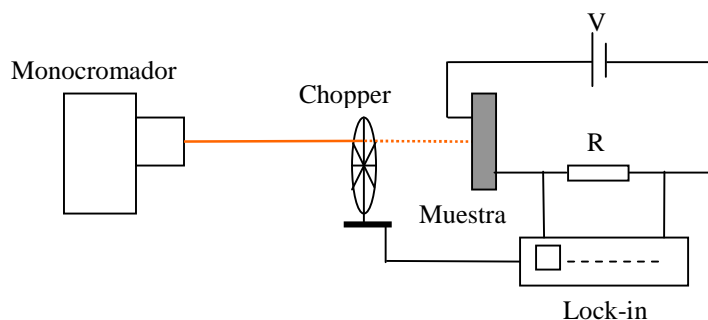


Figura 4.27. Esquema del sistema utilizado para medir fotoconductividad en función de la longitud de onda de la luz de excitación.

Las medidas de fotoconductividad en función de la longitud de onda de excitación se han realizado en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Univeridad Autónoma, y el montaje y puesta a punto de esta técnica ha sido parte de la presente tesis.

4.3.4.2. Extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo

Esta técnica está enmarcada dentro de las llamadas técnicas fotoconductoras. Se basa en la utilización de dos fuentes de excitación de diferentes características y permite determinar la existencia y posición de centros profundos fotoconductoras. Se utiliza una fuente de excitación primaria cuya longitud de onda es menor que la del band-gap correspondiente al material y una secundaria de longitud de onda variable y menor a la de dicho band-gap.

Para realizar la caracterización se ilumina la muestra con ambas fuentes y se mide la fotocorriente que la atraviesa en función de la longitud de onda de la fuente secundaria. El principio de la técnica es simple de entender: mediante la excitación primaria generamos una gran cantidad de pares electrón-hueco poblando ambas bandas. Los portadores generados son atrapados en los diferentes niveles de energía dentro del band-gap hasta alcanzar el equilibrio; en caso de existir un centro mayoritario éste se poblará preferentemente.

A continuación, al incidir la luz secundaria cuya longitud de onda es mayor (energía menor) que la del band-gap pero menor (energía mayor) que la del nivel fotosensible, excitaremos los portadores de dicho nivel incrementándose la fotocorriente en cierto valor. Si variamos la longitud de onda de la fuente secundaria cuando alcancemos valores mayores (energías menores) que la correspondiente a la del nivel fotosensible, no seremos capaces de excitar los portadores atrapados en dicho nivel, y por lo tanto la foto-corriente volverá a disminuir. Si se realiza el gráfico del incremento de la foto-corriente en función de la longitud de onda de la fuente secundaria obtenemos el espectro de extinción de la fotoconductividad y a partir del mismo podemos determinar la energía del nivel.

Esta técnica tiene la gran ventaja que podemos inequívocamente identificar el centro responsable de las propiedades fotoconductoras del material. Sin embargo la técnica tiene varias limitaciones. En primer lugar debe haber solamente un centro fotosensible (en caso que existan más centros, deben estar suficientemente separados en energía para poder discriminarlos) y su foto-sensibilidad debe ser muy alta. Además, se debe trabajar a temperaturas bajas (generalmente a 80 K) para evitar el ruido térmico ya que las foto-corrientes que se miden son bajas y solamente obtenemos la posición en energía del centro, sin obtener información del carácter del centro ni de su cinética de atrape y desatrape de cargas.

Para realizar las medidas de extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo se ha utilizado una fuente de voltaje NHQ-105L para aplicar un campo eléctrico constante a las muestras. Como fuente de iluminación primaria se ha utilizado un diodo láser de

780 nm de longitud de onda y como fuente secundaria la luz de un monocromador CM110 1/8m Spectra Physic. La foto-corriente que atraviesa la muestra se mide con un electrómetro Keithley 6840. En la Figura 4.28 se muestra un esquema del sistema de medida utilizado.

Las medidas se han realizado en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Univeridad Autónoma, y el montaje y puesta a punto de esta técnica ha sido parte de la presente tesis.

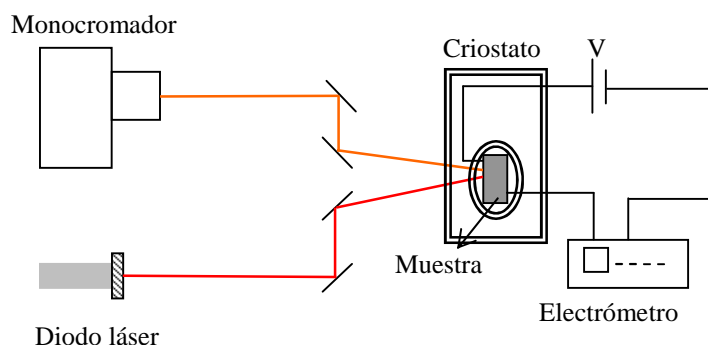


Figura 4.28. Esquema del sistema de medida de extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo.

4.3.4.3. Fotoconductividad en función del campo eléctrico aplicado

La metodología de esta técnica es bastante simple y como veremos a continuación útil para determinar el producto $\mu\chi\tau$ del material bajo estudio, aunque la fenomenología involucrada es bastante compleja. Esta técnica desarrollada por Many [19] para el estudio de las propiedades de transporte de carga en CdS ha sido utilizada y validada con el mismo propósito para CdTe y $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [21].

El tiempo de vida de un electrón en un semiconductor (τ) tiene dos contribuciones, una debida a la recombinación en la superficie (τ_s) y otra debida a la recombinación dentro del propio volumen del material (τ_v), de modo que están relacionadas por la expresión [20]:

$$1/\tau = 1/\tau_v + 1/\tau_s \quad \text{Ec. 4.30}$$

El tiempo de vida debido a la recombinación superficial en una muestra de espesor L puede expresarse en función de la velocidad de recombinación superficial s según:

$$\tau_s = L/s \quad \text{Ec. 4.31}$$

Si a esa muestra de espesor L de caras paralelas ($z = 0$ en una cara y $z = L$ en la otra), le aplicamos un campo eléctrico $E = V/L$ normal a ambas caras y la iluminamos por una de ellas, la ecuación de continuidad para electrones bajo condición de estado estacionario está dada por:

$$Ge^{-\alpha z} = \frac{N(z)}{\tau_v} + \mu E \frac{dN(z)}{dz} \quad \text{Ec. 4.32}$$

Donde G es la velocidad de generación de electrones, α el coeficiente de absorción, $N(z)$ la densidad de electrones en la posición z y μ la movilidad de los portadores. Esta ecuación es cualitativamente fácil de entender, si tenemos en cuenta que el primer término representa la generación de electrones a partir de la excitación con una fuente de luz, que al estar sometidos a un campo eléctrico se desplazan a través del material. Esta cantidad de electrones es igual a la suma de los que son atrapados por centros dentro del propio material es decir el término de acumulación, más los electrones que llegan al otro electrodo, es decir el término correspondiente a la salida.

Es necesario indicar que la ecuación 4.28 es valida sólo si se cumplen los siguientes aspectos: τ_v es independiente de la posición (es decir el material es uniforme), la corriente de difusión dentro del material es despreciable respecto a la corriente de deriva (es decir la corriente paralela al campo eléctrico) y la foto-corriente tiene un comportamiento lineal con la intensidad de iluminación. Bajo estas condiciones, la solución general de la ecuación diferencial 4.32 para la foto-corriente J es:

$$J(V, \alpha) = \frac{q\mu V}{L^2} \left(\frac{G\tau_v(1 - e^{-\alpha L})}{\alpha - \alpha^2 \mu \tau_v V / L} + A\mu \tau_v V (1 - e^{(-L^2 / \mu \tau_v V)}) \right) \quad \text{Ec. 4.33}$$

Donde q es la carga del electrón y A es una constante dependiente de las condiciones de contorno. Si suponemos que la luz de excitación es completamente absorbida a $z = 0$ y solo se generan pares electrón-hueco, la ecuación 4.33 puede ser simplificada para obtener:

$$J(V) = J_0 \mu \tau_V \frac{V}{L^2} \left(\frac{1 - e^{(-L^2 / \mu \tau_V V)}}{1 + (Ls / \mu V)} \right) \quad \text{Ec. 4.34}$$

Donde J_0 es la corriente de saturación para altos campos eléctricos. Por lo tanto estudiando la evolución de la densidad de corriente que atraviesa una muestra en función del campo eléctrico aplicado bajo las condiciones descritas anteriormente, y ajustando la curva experimental a la expresión teórica 4.34, podemos extraer dos figuras de mérito muy importantes: $\mu \tau_V$ y s/μ .

Para los experimentos de fotoconductividad en función del campo eléctrico aplicado se utiliza como fuente de iluminación la luz de un monocromador, seleccionando la longitud de onda de 800 nm que al ser un valor próximo al band-gap del CdTe a temperatura ambiente, nos aseguramos que sea absorbido prácticamente en la superficie de la muestra en estudio. El circuito para medir la foto-corriente en función del campo eléctrico, consiste en una fuente de voltaje continuo NHQ-105L y un Source-meter Keithley 2400 para medir la intensidad de corriente, ambos conectados en serie con la muestra. Estas medidas han sido realizadas en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Universidad Autónoma de Madrid, y el montaje y puesta a punto de ésta técnica ha sido parte de esta Tesis.

4.3.5. Técnicas para el estudio de niveles de energía en el band-gap

A continuación se presentan las dos técnicas utilizadas para caracterizar los niveles profundos dentro del band-gap del CdTe. En primer término la técnica de Photo Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS) y seguidamente la técnica de Thermoelectric Effect Spectroscopy (TEES).

4.3.5.1. Photo Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS)

PICTS es un método para la caracterización de trampas profundas en semiconductores. Se basa en la generación de un exceso de portadores mediante una excitación óptica con pulsos cortos de luz, los cuales son atrapados en los defectos vacíos presentes en el material. Mediante una medida dependiente de la temperatura se induce una reemisión térmica de estas cargas atrapadas en las trampas, cuya emisión se comporta como un transitorio exponencial decreciente. A partir de este transitorio se pueden determinar los distintos parámetros del defecto como la energía de activación y la sección de captura de portadores, de acuerdo con la teoría general de la técnica Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) [22,23].

Para llevar a cabo un estudio de PICTS las muestras requieren contactos óhmicos, que en nuestro caso se realizaron mediante fotolitografía según lo explicado en el apartado 4.2.3.2. El método está especialmente indicado para aplicarse a muestras de alta resistividad eléctrica donde la técnica de DLTS no puede ser utilizada.

La técnica de PICTS se fundamenta en que el exceso de portadores de carga generados por excitación óptica se atrapa en los defectos ionizados presentes en el material. La excitación se realiza mediante pulsos ópticos cuya altura y frecuencia de repetición es variable. Cuando la excitación en la muestra se interrumpe los portadores de carga atrapados pueden ser emitidos por excitación térmica, incrementando lentamente la temperatura de la muestra. La velocidad de emisión e_n de portadores por el centro viene dada por [22]:

$$e_n \propto \sigma T^2 e^{-E_a / kT} \quad \text{Ec. 4.35}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, E_a la energía de activación del centro y σ su sección de captura. Durante el tiempo de interrupción de la

iluminación, se produce la formación de un transitorio en la concentración de portadores de carga (n_T), y estas se atrapan en los diferentes niveles. Este puede describirse mediante una ecuación exponencial de la forma [22]:

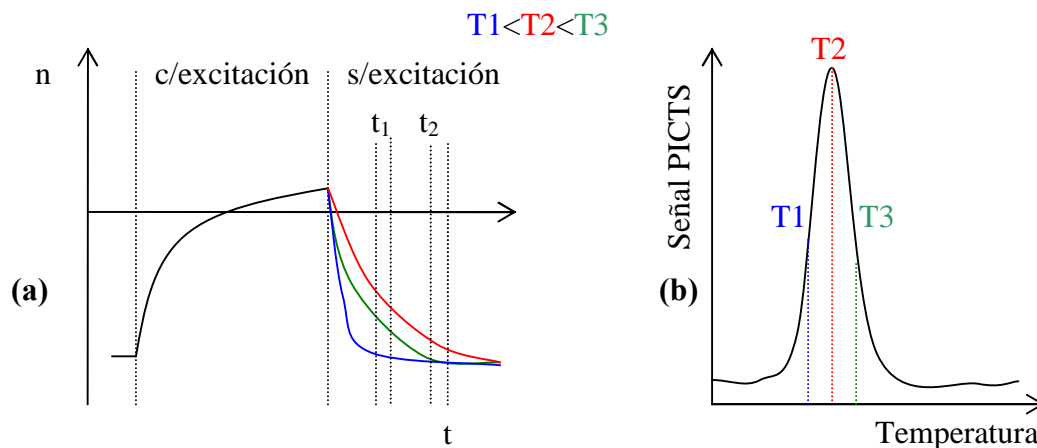
$$n_T \propto e^{-en.t} \quad \text{Ec. 4.36}$$

El transitorio se analiza de acuerdo al mismo principio que en DLTS [22,23]. Para ello la señal es integrada a partir de dos rangos de tiempo (ventanas t_1 y t_2 en la Figura 4.29a). A continuación se calcula la diferencia entre la integral de estas dos ventanas. La mayor diferencia entre la integral de la señal de ambas ventanas, se obtiene a la temperatura de máxima emisión de portadores desde la trampa (T_2 en la Figura 4.29) y define el punto más alto del pico en el espectro de PICTS, donde se presenta dicha diferencia entre las ventanas en una gráfica en función de la temperatura. El par de ventanas puede extenderse en todo el transitorio, lo que causa una variación de la posición del máximo del pico en la escala de temperaturas y por lo tanto de la velocidad de emisión de portadores. Un esquema del proceso de excitación óptico con el transitorio resultante y su análisis, así como el espectro de PICTS obtenido en dicho caso se presenta en las Figuras 4.29a y 4.29b.

La energía de activación de la trampa (E_a) y la sección de captura de la misma (σ) puede determinarse mediante una regresión lineal representando: $\ln(T^2/e_n)$ en función del inverso de la temperatura. De la pendiente se extrae directamente la energía de activación, mientras que a partir de la ordenada en el origen (y_0) se determina la sección de captura según [24]:

$$\sigma = \frac{y_0}{1,35 \cdot 10^{20}} \quad \text{Para trampas de electrones.} \quad \text{Ec. 4.37}$$

$$\sigma = \frac{y_0}{1,07 \cdot 10^{21}} \quad \text{Para trampas de huecos.} \quad \text{Ec. 4.38}$$



Figuras 4.29. a – Análisis del transitorio a varias temperaturas utilizando dos ventanas (t_1 y t_2), b – espectro resultante del análisis con doble ventana.

Las medidas de PICTS se llevaron a cabo durante dos estancias en la Universidad de Parma bajo la dirección del Dr. Enos Gombia y del Dr. Andrea Zappettini. El equipo utilizado es un DLTS Biorad y en todos los casos se utilizaron las siguientes condiciones:

- Voltaje aplicado a las muestras: 1.0 V
- Longitud de onda de la luz de excitación: 635 nm
- e_n : 4, 10, 20, 50, 80, 200, 400, 1000, 2000 y 5000 s^{-1}
- Rango de temperatura: 80 K a 400 K
- Velocidad de incremento de la temperatura: 0.15 K/s

4.3.5.2. Thermoelectric Effect Spectroscopy (TEES)

La técnica de espectroscopia de efecto termoelectrico (Thermoelectric effect spectroscopy TEES), fue desarrollada en 1990 por Šantić y Desnica [25] para el estudio de niveles profundos en materiales semi-aislantes. Esta técnica proporciona una información similar a PICTS en cuanto a la energía y la sección de captura de los diferentes niveles pero con la ventaja que además da el signo del defecto, es decir es capaz de distinguir entre trampas de huecos y de electrones.

La idea básica del método es imponer un gradiente de temperatura a través de la muestra que induce la difusión de portadores libres desde el contacto eléctrico frío hacia el caliente, produciendo el efecto termoelectrico (thermoelectric effect TEE) y por lo tanto una corriente eléctrica atraviesa la muestra. Si previamente a imponer el gradiente térmico llenamos las trampas profundas de portadores mediante iluminación

a baja temperatura, un incremento posterior de temperatura de la muestra produce el relajamiento de las cargas atrapadas. Entonces, al aplicar un pequeño gradiente térmico a través de la muestra, aparecerá una corriente a través de ella. El monitoreo simultáneo de esta corriente con la temperatura de la muestra da el espectro de TEES.

Al igual que en PICTS la posición en temperatura de un pico se corresponde con la energía de la trampa y su altura es proporcional a la concentración, pero además el diferente signo de los picos de TEES corresponderá a los diferentes tipos de portadores de carga, es decir a los diferentes tipos de trampas.

Existen varios métodos para determinar la energía de activación de las trampas mediante TEES [26]. A continuación se presentan los dos métodos comúnmente utilizados, y que se han empleado complementariamente en el capítulo de resultados experimentales de esta tesis.

A. Método del incremento inicial

Garlick y Gibson [27] han mostrado que el incremento de la corriente en TEES es proporcional al factor $\exp(-E_a/kT)$ cuando las trampas están. Por tanto el gráfico del logaritmo de la corriente en función de $1/kT$ conduce a una recta cuya pendiente es igual a $-E_a$. La Figura 4.30 muestra un ejemplo de cálculo de energía para un centro detectado por TEES. Para altas temperaturas se observa una desviación del comportamiento lineal, a partir del cual la ley exponencial ya no es válida.

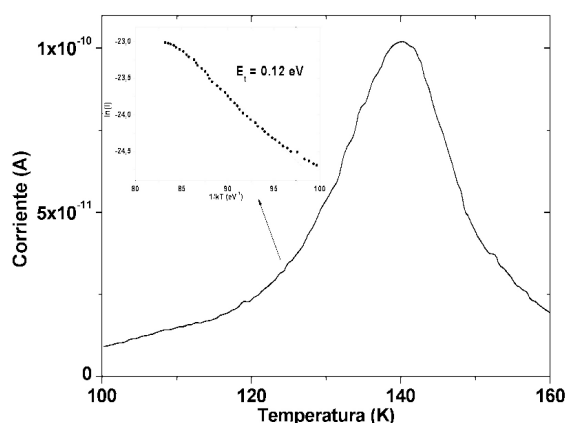


Figura 4.30. Determinación de la energía de activación de una trampa utilizando el método del incremento inicial.

B. Método de cambio en la velocidad de calentamiento

En este caso, la energía de ionización del nivel localizado (E_a) está relacionado con el máximo de temperatura del pico (T_m) según la expresión [26]:

$$E_t = kT_m \ln \left(\frac{\sigma_n v_n N_C k T_m^2}{\beta E_t} \right) \quad \text{Ec. 4.39}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, σ_n es la sección de captura de la trampa, v_n es la velocidad térmica de los electrones, N_C la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y β es la velocidad de calentamiento de la muestra. Por lo tanto, obteniendo el espectro de TEES a diferentes velocidades de calentamiento de la muestra β , mediante la ecuación 4.39 podemos determinar la energía de ionización del nivel (E_a) y la sección de captura del mismo (σ_n), a partir del gráfico del $\ln(T_m^2/\beta)$ en función de $1/kT$. De la pendiente se extrae directamente la energía de la trampa, mientras que la ordenada en el origen (y_0) es igual a:

$$y_0 = -\ln \left[\frac{\sigma_n v_n N_C k}{E_t} \right] \quad \text{Ec. 4.40}$$

Si despejamos la sección de captura de electrones (σ_n) de la Ec. 4.40 llegamos a la siguiente expresión (el tratamiento es idéntico en el caso de huecos):

$$\sigma_n = e^{-y_0} \left(\frac{E_t}{v_n N_C k} \right) \quad \text{Ec. 4.41}$$

Utilizando los valores presentados en la Tabla 2.2, y desarrollando N_C (N_V) según las Ec. 3.43 (3.44), la determinación de la sección de captura de electrones (huecos), se resume a la Ec. 4.42 (Ec. 4.43):

$$\sigma_n = e^{-y_0} \frac{E_t}{2.7 \bullet 10^{16} T_m^2} \quad \text{Ec. 4.42}$$

$$\sigma_p = e^{-y_0} \frac{E_t}{2.33 \bullet 10^{17} T_m^2} \quad \text{Ec. 4.43}$$

Con esta técnica, no sólo podemos determinar los dos parámetros anteriormente mencionados del nivel, sino como ya se comentara, observando el signo del pico podemos extraer el carácter de la trampa (si atrapa huecos o electrones) y el tipo de conductividad de la muestra.

En la Figura 4.31 se muestra un esquema del equipo utilizado, que consta de un criostato con una resistencia calefactora de 390 W, al cual se le controla la temperatura con un controlador Eurotherm 3508. La corriente a través de la muestra se mide con un electrómetro Keithley 6514 y el gradiente de temperatura mediante un termopar diferencial conectado a un Sourcemeter Keithley 2000. La muestra se excita con un láser de He-Ne durante 10 minutos a 80 K y los datos son colectados por un ordenador mediante una tarjeta GPIB.

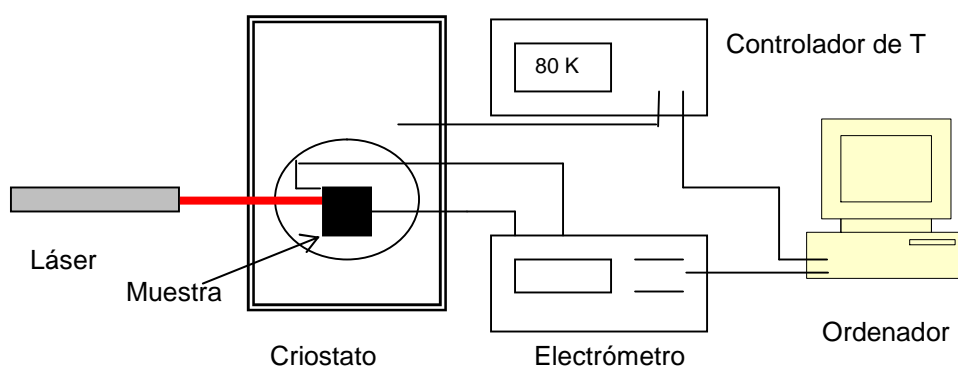


Figura 4.29 – Esquema del equipo de espectroscopia de efecto termoeléctrico (TEES).

Las muestras analizadas tienen un tamaño de $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ y previamente fueron pulidas como se explicara en la sección 4.2.1 y se le depositaron contactos de Au por fotolitografía. Las medidas fueron realizadas durante una estancia de Investigación durante una estancia entre Septiembre-Noviembre de 2006 en la Mathematic and Physic Inatitute, Charles University of Prague, Praga, República Checa, bajo la dirección del Prof. Dr. Jan Franc.

4.4. Resumen de las técnicas de caracterización

A modo de resumen y para mayor claridad, en la Tabla 4.9 se recogen todas las técnicas experimentales utilizadas con sus principales características.

	Técnica	Características	Objetivo
Composicional	ICP-MS	Digestión en agua regia	Conc. impurezas, dopantes, estequiometría
	EDX	Superficie Pulida Metalización	Composición superficial, Segundas fases Precipitados
Estructural y Óptico	M.O.	Superficie pulida Ataque químico	Morfología de la superficie
	S.E.M	Superficie pulida Ataque químico Metalización	Morfología de la superficie
	Diagramas de Laue	Superficie pulida	Orientación planos cristalográficos
	HRXRD	Superficie pulida	Calidad cristalina
	S-XRD	Polvo	Parámetro de red Distancia interplanar
	Esp. Raman	Superficie pulida	Precipitados de Te Precipitados de Bi
	Absorción Óptica	Superficie pulida	Borde de Absorción Identificación centros profundos
	FTIR	Superficie pulida	Calidad cristalina Precipitados de Te Conc. huecos
	Fotoluminiscencia	Superficie pulida	Calidad Cristalina Estudio impurezas Estudio mecanismos compensación

Eléctrico	Característica I-V	Superficie pulida Contactos eléctricos	Resistividad eléctrica
	CoReMa	Superficie pulida	Topografía resistividad eléctrica Estudio mecanismos compensación
Fotoconductividad	Dependencia de la fotoconductividad con λ	Superficie pulida Contactos eléctricos	Determinación Band-gap Detección centros profundos
	Extinción de la fotoconductividad en el IR	Superficie pulida Contactos eléctricos	Estudio centros profundos fotosensibles
	Fotoconductividad en función del campo eléc.	Superficie pulida Contactos eléctricos	Determinación $\mu\chi\tau$
Niveles en Band-gap	PICTS	Superficie pulida Contactos eléctricos	Estudio niveles en Band-gap
	TEES	Superficie pulida Contactos eléctricos	Estudio niveles en Band-gap

Tabla 4.9. Resumen de las técnicas de caracterización con sus características más importantes y el objetivo de su aplicación.

4.5. Bibliografía

1. P. Rudolph, Prog. Cryst. Growth and Charact. 29 (1994) 275.
2. M. Laasch, T. Kunz, C. Eiche, M. Fiederle, W. Joerger, G. Kloess, K. W. Benz, J. Crystal Growth 174 (1997) 696.
3. T. Kunz, M. Laasch, J. Meinhardt, K.W. Benz, J. Crystal Growth 184/185 (1998) 1005.
4. A.W. Brinkman, J. Carles, Prog. Cryst. Growth and Charact. 37 (1998) 169.
5. K. Graszka, M. Pawlowska, J. Crystal Growth 203 (1999) 371.
6. "Narrow gap cadmium-based compounds", P. Capper, Emis datareviews series nº 10, Inspec Pub., 1st Ed., England, 1994, Cap. B5.6.
7. M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2578.
8. K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, App. Phys. Lett. 34 (1979) 574.
9. R.K. Bagai, G. Mohan, G.L. Seth, W.N. Borle, J. Crystal Growth 85 (1987) 386.
10. I. Hähnert, M. Mühlberg, H. Berger, Ch. Genzel, J. Crystal Growth 142 (1994) 310.
11. V. Corregidor Berdasco. Tesis Doctoral "Crecimiento y caracterización de cristales de CdTe nominalmente puros y dopados que presentan alta resistividad". Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias (2003).
12. "Orientation of single crystals by back-reflection Laue pattern simulation", C. Marin, E. Diéguez, Ed. World Scientific, 1999.
13. U. Becker, P. Rudolph, R. Boyn, M. Wienecke, phys. stat. sol. (a) 120 (1990) 653.
14. B.K.Meyer, W.Stadler, D.M.Hofmann, P.Omling, D.Sinerius, K.W.Benz, J. Crystal Growth 117 (1992) 656.
15. D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius, Phys. Rev. B (1992) 11 6247.
16. W.Stadler, D.M.Hofmann, H.C.Alt, T.Muschik, B.K.Meyer, E.Weigel, G.Müller-Vogt, M.Salk, E.Rupp, K.W.Benz, Phys. Rev.B 51, (1995) 10619-10630.
17. D.P. Halliday, M.D.G. Potter, J.T. Mullins, A.W. Brinkman, J. Crystal Growth 220 (2000) 30.
18. J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt, H. Collan, J. Appl. Phys. 80 (1996) 1757.
19. R. Stibal, J. Windschelf, W. Jantz, Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) 995.
20. A. Many, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965) 575.
21. Y. Cui, G.W. Wright, X. Ma, K. Chattopadhyay, R.B. James, A. Burger, J. Electron. Mater. 30 (2001) 774.

22. N. Fourches, J. Appl. Phys. 70 (1991) 209.
23. A Le Bloa, D.T. Quan, Z. Guennouni, Meas. Sci. Technol. 4 (1993) 325.
24. X. Mathew, N.R. Mathews, P.J. Sebastian, C. Osvaldo Flores, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 81 (2004) 397.
25. B. Santic, U.V. Desnica, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 2636.
26. G. Mirocci, A. Serra, A. Tepore, J. Appl. Phys. 81 (1997) 6200.
27. G.F. Garlick, A.F. Gibson, Proc. Phys. Soc. London 60 (1948) 574.

CAPITULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL CRECIMIENTO DE CRISTALES DE CdTe POR LOS MÉTODOS DE MARKOV Y DE BRIDGMAN CON SOBRECALENTAMIENTO

En el presente capítulo se recogen los resultados experimentales más relevantes sobre el crecimiento de cristales de CdTe por dos técnicas desarrolladas durante esta Tesis: la técnica de Markov modificada para el crecimiento de cristales a partir de la fase vapor, y la técnica de Bridgman con sobrecalentamiento para crecimiento de cristales a partir del fundido.

En primer término se detallan los resultados obtenidos con la técnica Markov y la caracterización de los cristales, en cuanto a sus propiedades estructurales y su calidad cristalina. Su desarrollo y puesta a punto fue completamente realizado en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Universidad Autónoma de Madrid, como parte de esta Tesis.

En segundo término se presentan los resultados de la técnica Bridgman con sobrecalentamiento, realizando la caracterización de las muestras mediante el estudio de las propiedades estructurales y la calidad cristalina y su comparación con el método Bridgman clásico. El desarrollo de esta técnica se ha hecho en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Universidad Autónoma de Madrid, en estrecha colaboración con el Prof. Dr. Peter Rudolph del Crystal Growth Institut de Berlín, Alemania.

5.1. Preparación de cristales de CdTe a partir del vapor por la técnica de Markov

Uno de los inconvenientes más importantes en la preparación de cristales a partir de la fase es la presencia de inestabilidades morfológicas durante el crecimiento [1]. Normalmente asociadas a fluctuaciones en el estado del vapor o a la influencia del germen, su control y por lo tanto minimización, todavía es un desafío para el campo del crecimiento de cristales. Si bien en los últimos años se ha realizado un intenso esfuerzo en mejorar la calidad cristalina del CdTe preparado por técnicas en fase vapor, y se ha estudiado el origen de las diferentes inestabilidades morfológicas presentes en el material [1-5], todavía no se ha encontrado una relación clara entre los mecanismos de transporte de la fase vapor y la generación de este tipo de defectos, que tanto afectan a la calidad del material.

En los siguientes apartados se presentan los resultados experimentales más relevantes de la preparación de cristales de CdTe a partir de la fase vapor por la técnica de Markov. El objetivo principal es estudiar, comprender y controlar la generación de inestabilidades durante el crecimiento por esta técnica. Para ello se han modificado los gradientes de temperatura mediante el uso de diferentes materiales protectores de la cámara de crecimiento, intentando cambiar los gradientes de temperatura en dicha zona, sin afectar drásticamente la sobresaturación (ver definición en el Capítulo 3, apartado 3.1.1). A lo largo de este Capítulo serán estudiados tanto teórica como experimentalmente sus efectos sobre las propiedades estructurales y morfológicas del cristal, así como también en los fenómenos de transferencia del sistema.

5.1.1. Modelado teórico del sistema Markov

5.1.1.1. Estudio de la transferencia de calor en el sistema

En la sección 3.1.4.1 se presentó un esquema del sistema Markov a efectos del estudio teórico del mismo. En la Figura 5.1 se reproduce nuevamente dicho esquema pues será ampliamente utilizado en las siguientes secciones [6]. Como puede observarse en la Figura 5.1b, se ha modificado el sistema incluyendo diferentes protectores entre la cámara de crecimiento y el sistema calefactor, en particular los siguientes materiales: tubo de alúmina (de 2, 4 y 6 mm de espesor), y grafito (de 2, 4 y

6 mm de espesor), para estudiar el efecto que tienen sobre el gradiente de temperatura en esta zona del sistema. El perfil de temperaturas del sistema calefactor utilizado (horno con tres zonas independientes de calefacción), fue presentado en la Figura 3.5.

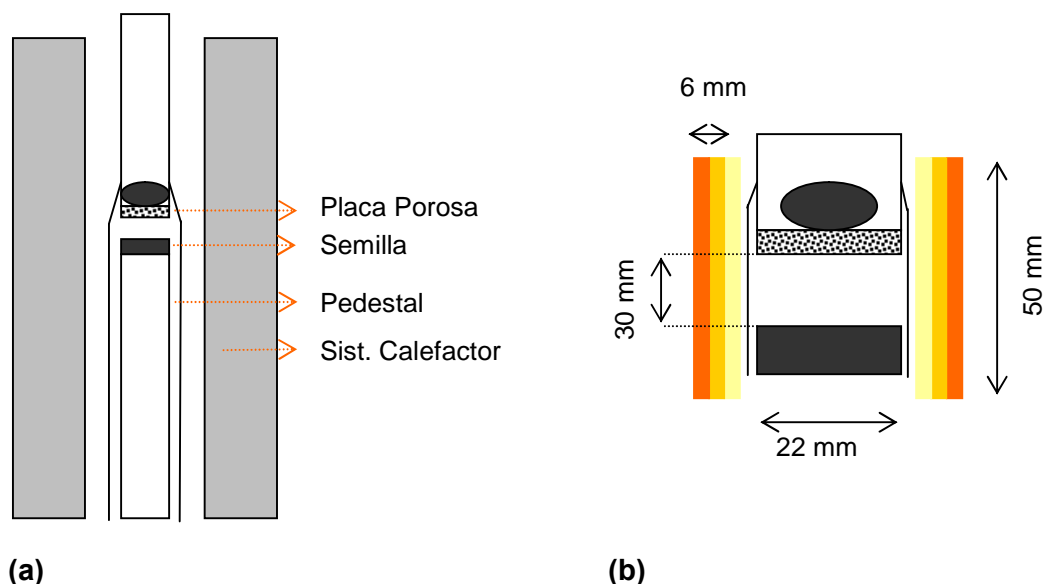


Figura 5.1. Esquema del sistema Markov. a – esquema del sistema completo con sus componentes más importantes, b. detalle de la cámara de crecimiento, donde en naranja se observan las diferentes capas de protector [6].

En la Figura 5.2a se presenta los gradientes de temperatura tanto teóricos como experimentales para el caso del sistema Markov sin ningún tipo de protección. Como puede apreciarse existe una concordancia entre los resultados teóricos y experimentales, por lo que puede considerarse válido el modelo utilizado para las simulaciones. Las diferencias pueden deberse a las simplificaciones utilizadas en el modelo teórico, donde se ha supuesto que no existe relación entre la radiación del sistema calefactor y el medio (cámara de crecimiento, cristal, etc.), y a que el perfil de temperaturas experimental del sistema calefactor ha sido aproximado por una expresión matemática (un polinomio de tercer grado). En la Figura 5.2b se presenta el perfil bidimensional de temperaturas.

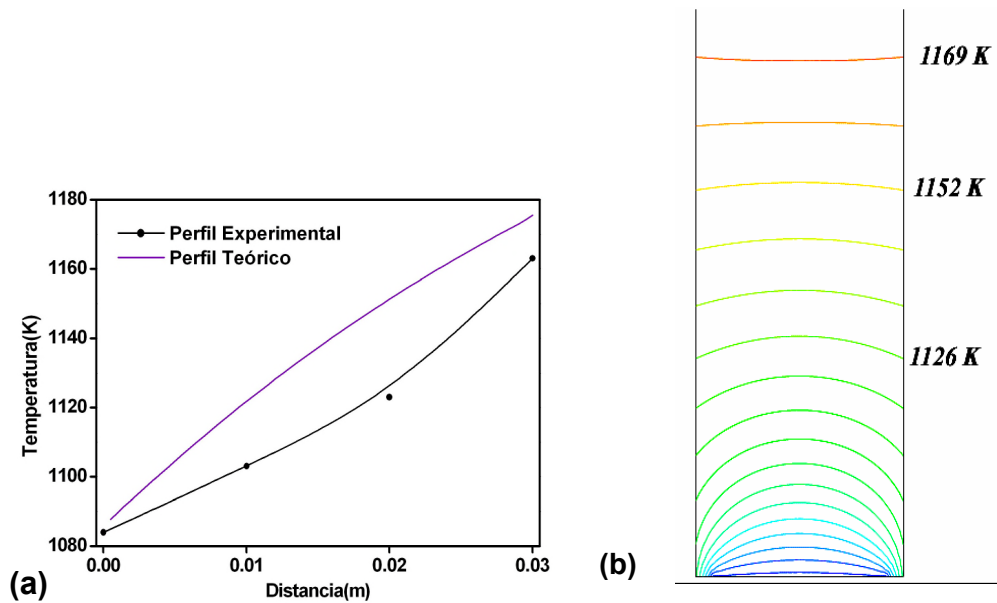


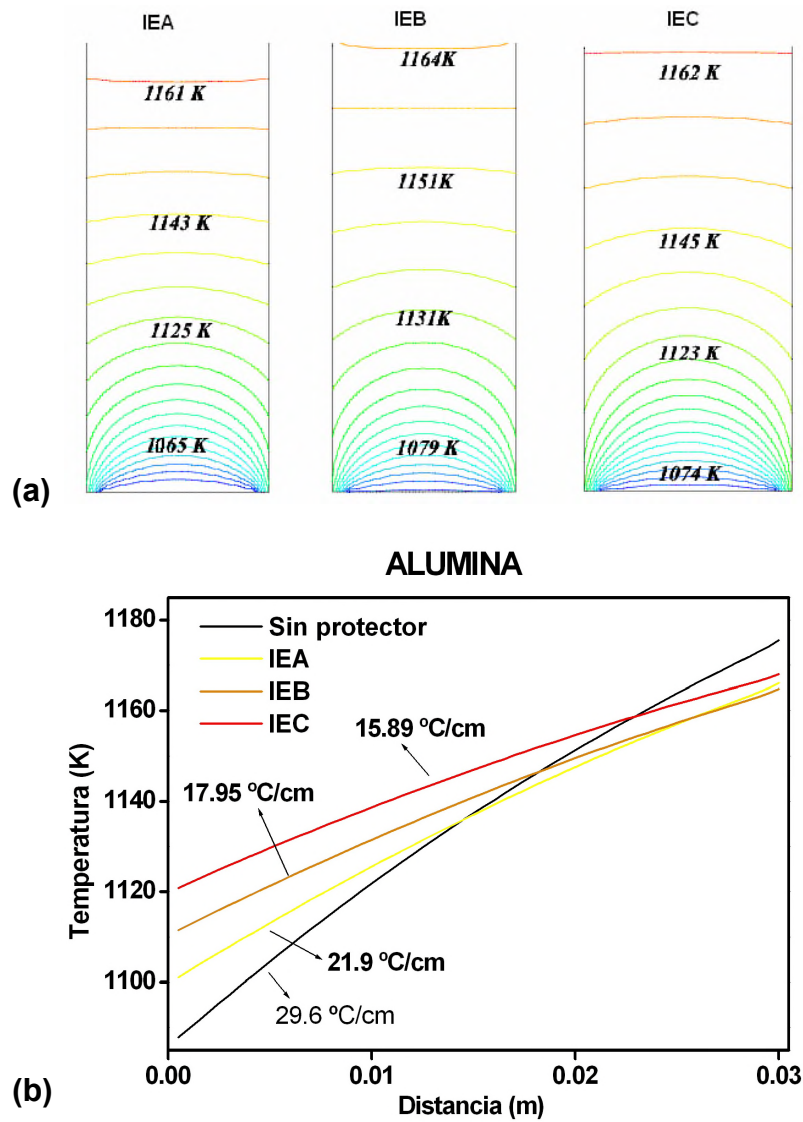
Figura 5.2. Perfiles de temperatura experimental y teórico para el sistema Markov sin ninguna protección (a). Se incluye además un perfil teórico bidimensional (b).

Una vez validado el sistema se realizan las mismas simulaciones para los seis casos explicados previamente, es decir utilizando protectores de alúmina y grafito de tres espesores diferentes. En la Figura 5.3a se presentan los perfiles bidimensionales para el caso de la alúmina (IEA – 2 mm, IEB 4 mm e IEC 6 mm de espesor), mientras que en la Figura 5.3b se observan los perfiles de temperatura a lo largo de la cámara de crecimiento para las tres simulaciones, además del determinado experimentalmente. Cabe acotar que $x = 0$ cm representa la parte superior del germen y que a una distancia de 3 cm se encuentra la placa porosa que separa la fuente de CdTe de la cámara de crecimiento. Por otra parte, en las Figuras 5.4 se pueden observar las mismas simulaciones para el caso de protección de la cámara con un tubo de grafito.

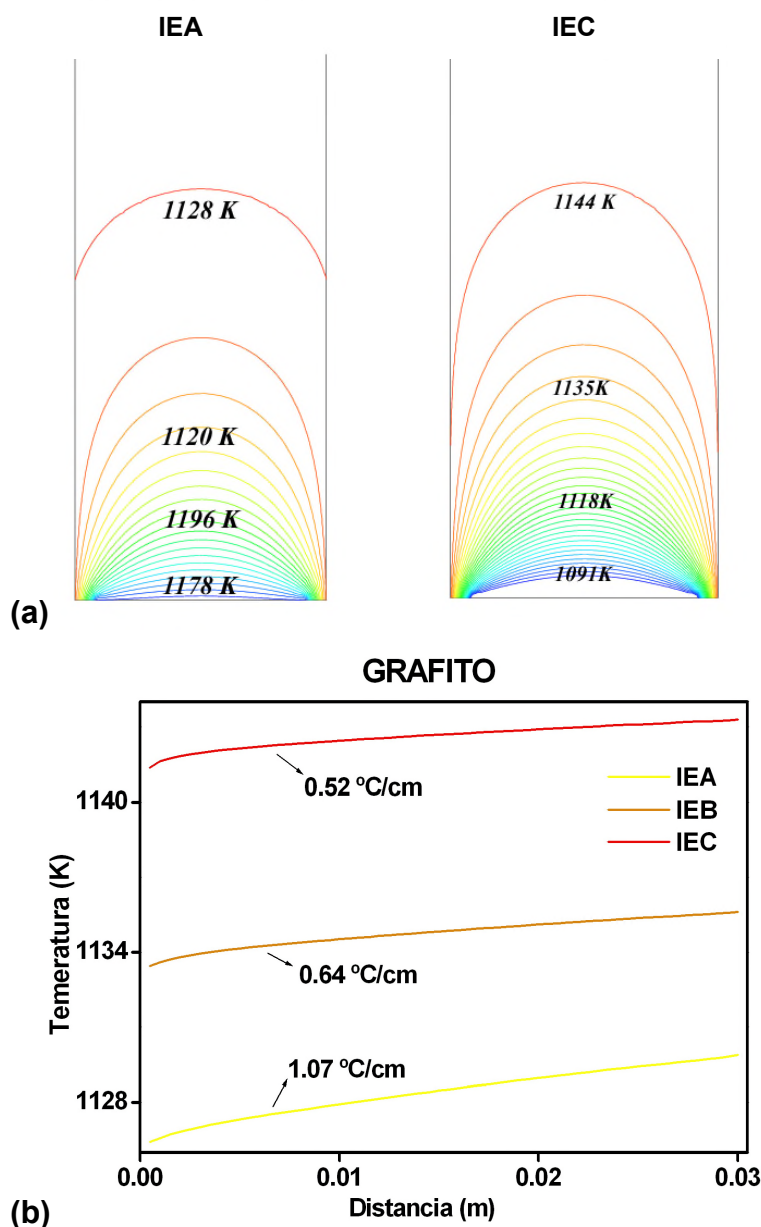
Un resultado importante extraído de estas simulaciones es el gradiente de temperaturas en cada caso (ΔT). Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 5.1, y a partir de éstos se calcula la λ/kT (ver Capítulo 3, apartado 3.1.2.2) y la energía libre de Gibbs asociada al proceso de cristalización (G_v), utilizando la Ecuación 3.5, estando ambos parámetros estrechamente relacionados con los procesos de nucleación. Además se incluyen en la Tabla 5.1 los valores de temperatura en la superficie del germen (T_0) y a 1 cm por encima del mismo (T_1).

Para determinar tanto λ/kT como G_v se necesita conocer la entalpía de evaporación a la temperatura correspondiente (λ). En este caso se han tomado los valores de λ presentados en la literatura [7], utilizando una aproximación lineal ya que

se poseen valores para 773 K y 1273 K. Ambos parámetros se calculan, al igual que ΔT a 1 cm por encima de la superficie del germen.



Figuras 5.3. Simulaciones de los perfiles de temperatura para el caso de protección de la cámara de crecimiento con un tubo de alúmina: a. perfiles bidimensionales de temperatura y b. perfiles de temperatura en el centro de la ampolla tanto experimental como teóricos. IEA – 2 mm, IEB – 4 mm e IEC – 6 mm de espesor.



Figuras 5.4. Simulaciones de los perfiles de temperatura para el caso de protección de la cámara de crecimiento con un tubo de grafito: a. perfiles bidimensionales de temperatura y b. perfiles de temperatura en el centro de la ampolla tanto experimental como teóricos. IEA – 2 mm, IEB – 4 mm e IEC – 6 mm de espesor.

Como era predecible, el gradiente de temperaturas disminuye con el aumento del espesor del protector de la cámara de crecimiento (tanto para alúmina como para grafito), obteniéndose valores extremadamente bajos para el caso del grafito (por ejemplo 0.52 °C/cm utilizando 6 mm de este material). Este resultado se explica por la alta conductividad térmica de este material en comparación con la alúmina (ver Tabla 3.1), lo que contribuye a retirar calor del sistema y por lo tanto a homogeneizar

la temperatura en toda la cámara de crecimiento. Es de esperar que en estos casos de gradientes tan bajos (Figuras 5.4), la velocidad de crecimiento se vea drásticamente reducida y que por lo tanto aparezcan inestabilidades morfológicas asociadas a dicha condición [4], además de afectar significativamente los procesos de nucleación [8].

Protector	ΔT (K/cm)	T_0 (K)	T_1 (K)	T_M (K)	λ/kT_1	G_v (kJ)
s/ protector	29.6	1041	1070.6	1135.7	31.9	-7.74
Alúmina 2 mm	21.90	1048	1069.9	1136.1	31.8	-5.73
Alúmina 4 mm	17.95	1053	1070.9	1140.2	31.7	-4.69
Alúmina 6 mm	15.89	1068	1083.9	1146.3	31.1	-4.17
Grafito 2 mm	1.07	1078	1079.1	1128.4	31.2	-0.28
Grafito 4mm	0.64	1079	1079.6	1134.8	31.2	-0.16
Grafito 6mm	0.52	1081	1081.5	1142.6	31.1	-0.13

Tabla 5.1. Resumen de los parámetros más importantes obtenidos a partir de la simulación de la transferencia de calor en el sistema Markov. T_M – temperatura media en toda la cámara de crecimiento.

Para entender cualitativamente los efectos de la inclusión de los distintos protectores se deben analizar considerando los valores presentados en la Tabla 5.1. Es evidente que la incorporación de estos elementos aumenta levemente la temperatura media de la cámara de crecimiento. Este efecto de aumento de temperatura es más pronunciado en la proximidad y en la propia superficie del germen, más que en la placa porosa (ver Figuras 5.3a y 5.4a). Nótese que si bien en los valores de T_0 existen diferencias de hasta 40 K, en los de T_1 se reducen a 10 K. Este fuerte calentamiento de la semilla influye decisivamente sobre la nucleación en el sistema como se explicará a continuación.

Los valores de λ/kT son altos (es decir mucho mayores que 10, tomado como valor de referencia [8]), como era de esperar para un proceso de crecimiento en fase vapor. Además, el valor de este parámetro es una función muy poco sensible a la incorporación de los protectores y si bien tiende a disminuir con el espesor, su disminución es poco significativa. Siguiendo las consideraciones teóricas presentadas en el Capítulo 3, sección 3.1.3, esto implica que en todos los casos el crecimiento será mediante un mecanismo por planos suaves, y no variará drásticamente con el agregado de los distintos protectores. Por lo tanto, las diferencias morfológicas que se encuentren entre los distintos experimentos, no podrán ser explicadas en términos de

variaciones drásticas en los modos de crecimiento, y tendrán su origen previsiblemente en fluctuaciones locales de temperatura y/o presión.

Sin embargo, la energía libre asociada con el proceso de condensación disminuye considerablemente con el aumento del espesor del protector, y especialmente con el uso entre la alúmina y el grafito. En particular para este último caso, valores tan bajos de G_v acompañados de valores tan altos de λ/kT implican que una vez finalizado un plano de crecimiento, la nucleación bidimensional necesaria para el comienzo del crecimiento de un nuevo plano, se ve muy poco favorecida por la energía libre tan baja del sistema [8]. Así pues, para que el crecimiento continúe se necesitan puntos adicionales de nucleación, generalmente asociados a defectos estructurales tales como dislocaciones o sobre-crecimientos. Por lo tanto, si bien la poca variación en λ/kT , como se dijera anteriormente es un indicio de que no se verán afectados drásticamente los mecanismos de crecimiento para los distintos casos presentados en la Tabla 5.1, los valores de la energía libre asociada al proceso nos indica que en el caso de proteger la cámara de crecimiento con grafito, la nucleación bidimensional puede verse significativamente reducida, incluso anulada [8].

Si observamos los perfiles bidimensionales de temperatura (Figuras 5.3a y 5.4a), es evidente que la curvatura de los mismos es mucho más pronunciada en el caso de la protección de la cámara con grafito. Este efecto se agudiza hacia el disco poroso de alúmina, que controla el flujo de masa desde la fuente hacia el cristal, y si bien el gradiente axial de temperaturas se ve fuertemente influenciado por el material del protector, el gradiente radial muestra una dependencia muy baja con este parámetro. Este efecto puede entenderse si tenemos en cuenta que la geometría del protector controla mayoritariamente el flujo axial de calor, mientras que el flujo radial no se ve prácticamente afectado por su presencia. Por lo tanto es de esperar que los defectos debidos a tensiones en la dirección radial, no se vean particularmente influenciados por la inclusión del protector.

Considerando los gradientes y distribuciones de temperatura obtenidos en los párrafos anteriores, en la siguiente sección se realiza una simulación de los procesos de transferencia de momento, intentando entender el efecto que presenta sobre la fluido dinámica del vapor en el sistema. Posteriormente, estos resultados de simulación se utilizarán en la sección 5.1.1.3 para estudiar la transferencia de masa en el sistema.

5.1.1.2. Estudio de la transferencia de momento en el sistema

Mediante la simulación numérica de la transferencia de calor en el sistema hemos demostrado que se produce una reducción en el gradiente de temperatura de la cámara de crecimiento del sistema Markov, cuando incluimos los protectores tanto de alúmina como de grafito. Evidentemente esta disminución en los gradientes de temperatura afectará los procesos de transferencia de momento y masa.

Utilizando el código FIDAP como ya se explicara en el Capítulo 4, sección 3.1.4.2, se obtiene la velocidad del gas en toda la cámara de crecimiento. Para las simulaciones se han empleado los gradientes bidimensionales de temperatura presentados en la sección anterior y las propiedades de los gases involucrados en el sistema (Ar, Cd y Te_2 , ver Tabla 3.1). Teniendo en cuenta que las variaciones en la temperatura observadas para los distintos casos son poco significativas dentro del uso del mismo protector, se trabaja exclusivamente con los dos casos que presentan resultados más relevantes: 2 mm de alúmina y 2 mm de grafito.

En la Figura 5.5 se presentan dos simulaciones bidimensionales con las variaciones de la velocidad del gas en la cámara de crecimiento. Las zonas claras correspondientes a mayores velocidades del gas, disminuyen cuando se incorpora el protector de grafito, como se aprecia claramente por encima de la superficie del cristal indicado con una flecha naranja.

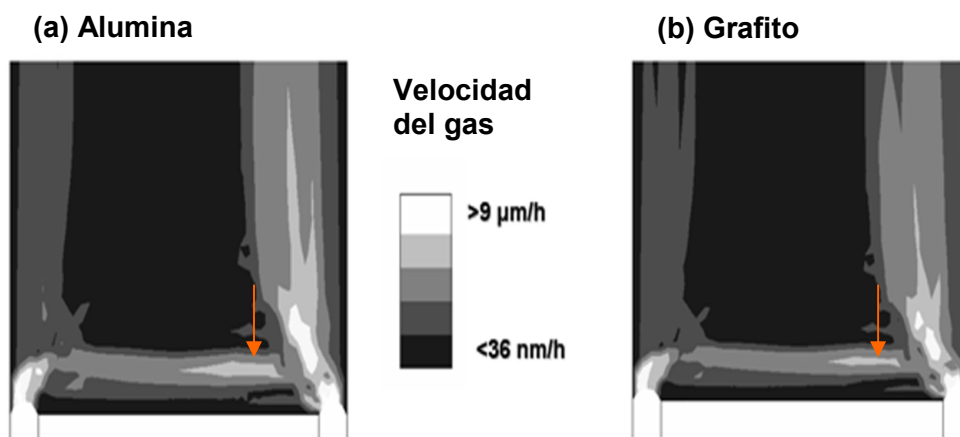


Figura 5.5. Simulación bidimensional de la velocidad del gas utilizando como protector: a. 2 mm de alúmina y b. 2 mm de grafito.

De hecho, se estima una velocidad del gas en 1.5×10^{-5} m/h a 1 mm por encima del germen para el caso (a) y en 3×10^{-6} m/h para el caso (b), confirmando las condiciones más estables que se observan en el mapa de velocidades. Además, para

el caso sin protector que no se presenta en la Figura 5.5, la velocidad del gas se estima en 2.4×10^{-5} m/h. Una menor velocidad del gas sin embargo, puede conllevar el riesgo de introducir una sobresaturación constitucional en el sistema (fenómeno análogo al sobreenfriamiento constitucional descrito en el apartado 3.2.2.3 para el caso del crecimiento a partir del fundido) [4]. En tal caso, inestabilidades morfológicas relacionadas con este régimen se observarían en la superficie del cristal. Afortunadamente la reducción en la velocidad del gas es en buena parte consecuencia de la drástica reducción en los gradientes de temperatura, lo cual contribuye a la estabilización del sistema, ya que en caso de que éstos últimos no disminuyeran el crecimiento sería prácticamente imposible [4,5].

Cabe destacar además, el incremento en la velocidad de los gases hacia el borde del germen, donde se encuentra la pequeña abertura que separa el porta gérmenes de la pared de la ampolla. Este incremento es totalmente predecible debido a la drástica reducción del área del flujo de gases, que por supuesto se manifiesta mayoritariamente como un incremento en la velocidad de los mismos y que puede introducir turbulencias en dicha zona, pudiendo observarse en tal caso defectos relacionados con un régimen más turbulento.

Llegados a este punto, es fundamental para comprender los distintos regímenes de crecimiento, comparar la transferencia de momento en el sistema con la transferencia de masa. A continuación se presentan los resultados obtenidos en cuanto a la determinación de las velocidades de crecimiento a la luz de los resultados previamente expuestos.

5.1.1.3. Estudio de la transferencia de masa en el sistema

El principal objetivo del estudio de la transferencia de masa en el sistema es determinar la velocidad de crecimiento del sistema. Dada la complejidad del problema fue necesario introducir ciertas simplificaciones al mismo para poder resolverlo, como fuera presentado en el apartado 3.1.4.2. En particular nos remitimos al caso unidimensional, es decir a determinar la velocidad de crecimiento en un punto específico para unas condiciones dadas. Para ello se han introducido algunas simplificaciones adicionales a las descritas en tal apartado, que son totalmente válidas en nuestro caso.

Para resolver el sistema de nueve ecuaciones con nueve incógnitas (ver sección 3.1.4.2) vamos a suponer primero, que la constante cinética q_{SV} de la ecuación 3.36 tiene un valor de 0.1 mol/s [2]. Las presiones parciales tanto del $Cd_{(g)}$ como del $Te_{2(g)}$ se han estimado en función de la temperatura, utilizando los parámetros

termoquímicos presentados en la literatura [9] y se presentan en la Figura 5.6. Además, si tenemos en cuenta que en todos los casos la presión inicial del gas de transporte (Ar) fue de 20 mmHg, es decir 26.6 hPa, podemos determinar suponiendo que el Ar se comporta como gas ideal que a la temperatura de la cámara de crecimiento (es decir cercana a los 1050 K), la presión de Ar será de 95.5 hPa. Si comparamos este valor, con los extraídos de la Figura 5.6 para las presiones tanto de $\text{Cd}_{(g)}$ como de $\text{Te}_{2(g)}$, estas resultan ser aproximadamente de 2 hPa y 0.6 hPa respectivamente, es decir sustancialmente más bajas. Podemos entonces suponer que la presión total del sistema es prácticamente igual a la presión del gas portador, es decir a la de Ar.

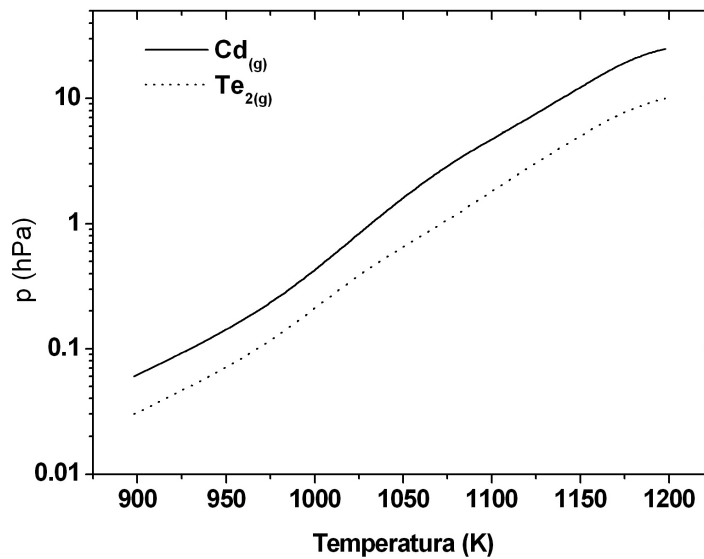


Figura 5.6. Presiones parciales del $\text{Cd}_{(g)}$ y $\text{Te}_{2(g)}$ calculadas a partir de los parámetros termoquímicos presentados en la referencia 9.

Bajo las consideraciones anteriores, se estiman el flujo y la velocidad de crecimiento para los tres casos de interés y se recogen en la Tabla 5.2.

Sistema	$J_{\text{crist.}}$ (g/d)	v (mm/d)	v_{gas} (mm/d)
s/ protector (A)	2.9	1.6	0.58
Alúmina 2 mm (B)	2.0	1.1	0.36
Grafito 2 mm (C)	1.1	0.6	0.07

Tabla 5.2. Flujo de cristalización ($J_{\text{crist.}}$) y velocidad de crecimiento (v) para los tres casos de interés.

La inclusión del protector en el sistema, indudablemente reduce la velocidad de crecimiento debido fundamentalmente a los cambios en los gradientes de temperatura. Para el caso del grafito se obtiene una velocidad baja (0.6 mm/d) en comparación con las reportadas normalmente [2-4]. Si bien cabe acotar que los valores han sido obtenidos a partir de un modelo teórico y por lo tanto tienen un error asociado que no estamos valorando, la comparación relativa es mucho más fiable desde este punto de vista. En los casos del sistema sin protector, y con un protector de alúmina de 2 mm, las velocidades de crecimiento y del gas son comparables, por lo que cabe esperar que exista una competencia entre el régimen difusivo y el convectivo para el transporte de masa hacia la superficie del cristal. Ambos mecanismos contribuirán entonces a dicho transporte incrementando la velocidad total de crecimiento.

El caso del protector de grafito es singularmente diferente. La velocidad de crecimiento del cristal es significativamente mayor que la velocidad del gas, determinada utilizando consideraciones fluidodinámicas únicamente (un orden de magnitud de diferencia). Esta es una clara evidencia que para el grafito, nos encontramos en un régimen puramente difusivo, es decir el cristal crece únicamente a expensas de la difusión de los componentes desde el gas hacia la superficie del germen. Se comprende entonces que la velocidad de crecimiento disminuya como consecuencia de la drástica disminución en los gradientes de temperatura presentados en la Tabla 5.1. La Figura 5.7 resume los resultados más importantes de la comparación entre la transferencia de masa y momento, como forma de aclarar estas últimas conclusiones acerca del tipo de régimen presente en cada sistema.

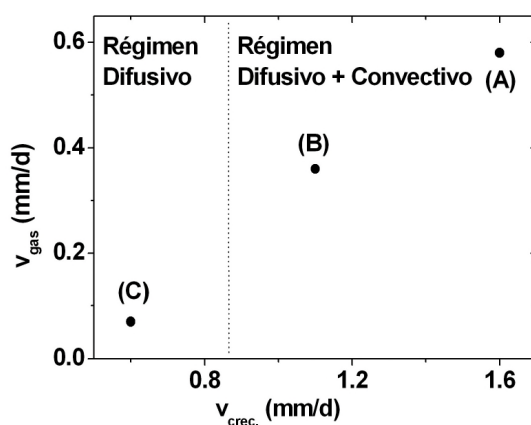


Figura 5.7. Velocidad de crecimiento vs Velocidad del gas marcando el cambio de régimen para los tres casos estudiados.

A continuación se presenta el estudio de los cristales crecidos en las condiciones analizadas teóricamente, para correlacionar los parámetros experimentales con los de simulación.

5.1.2. Crecimiento y caracterización de cristales

Una vez estudiado el sistema Markov, se ha procedido al crecimiento de cristales utilizando los dos diferentes protectores (alúmina y grafito ambos con espesor de 2 mm), comparando sus resultados cuando no se utiliza el sistema protector. En los siguientes apartados se recogen las caracterizaciones realizadas sobre tales muestras en cuanto a sus propiedades estructurales y su calidad cristalina.

5.1.2.1. Caracterización estructural

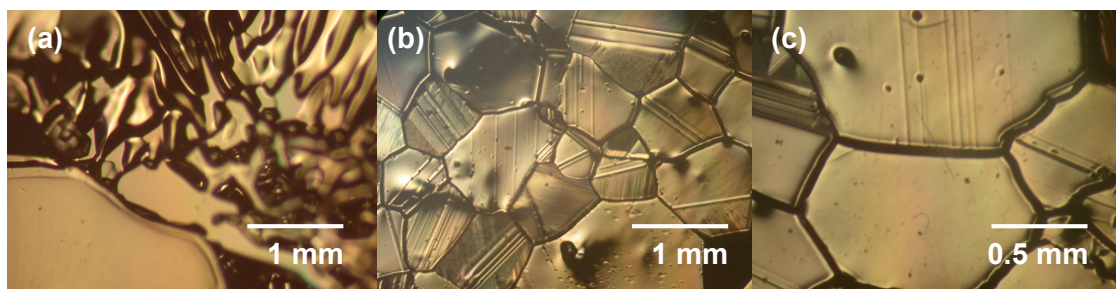
En la Figura 5.8 se puede observar un cristal típico de CdTe obtenido por la técnica Markov. El tamaño de los cristales oscila entre 4 a 8 mm de espesor y 20 mm de diámetro, aunque cabe acotar que utilizando el protector de grafito no se consigue obtener cristales de más de 5 mm de espesor. Como claramente se aprecia, la superficie es altamente brillante y mediante el estudio de la morfología de la misma se pueden extraer conclusiones acerca de los modos de crecimiento.

Para ello, se ha analizado mediante microscopia electrónica de barrido y microscopia óptica tanto la superficie de los diferentes cristales, así como también muestras obtenidas a partir de cortes realizados paralela y perpendicularmente a la dirección de crecimiento, como se explicara en la Figura 4.10.



Figura 5.8. Cristal obtenido por la técnica Markov.

En primera instancia se procede al estudio de los bordes de los cristales obtenidos bajo las diferentes condiciones, inmediatamente después de su crecimiento. En las Figuras 5.9 se presentan fotografías de microscopia óptica para un cristal crecido sin protector (a), con alúmina (b) y con grafito (c) como protección. Es evidente a partir de estas Figuras, como se predijo en el apartado 5.1.1.2, la existencia de inestabilidades morfológicas asociadas a las turbulencias generadas en esta zona de la cámara de crecimiento, donde el área del flujo se ve drásticamente reducida.



Figuras 5.9. Morfología del borde del cristal crecido sin protector en la cámara (a), con alúmina (b) y con grafito (c) como protectores.

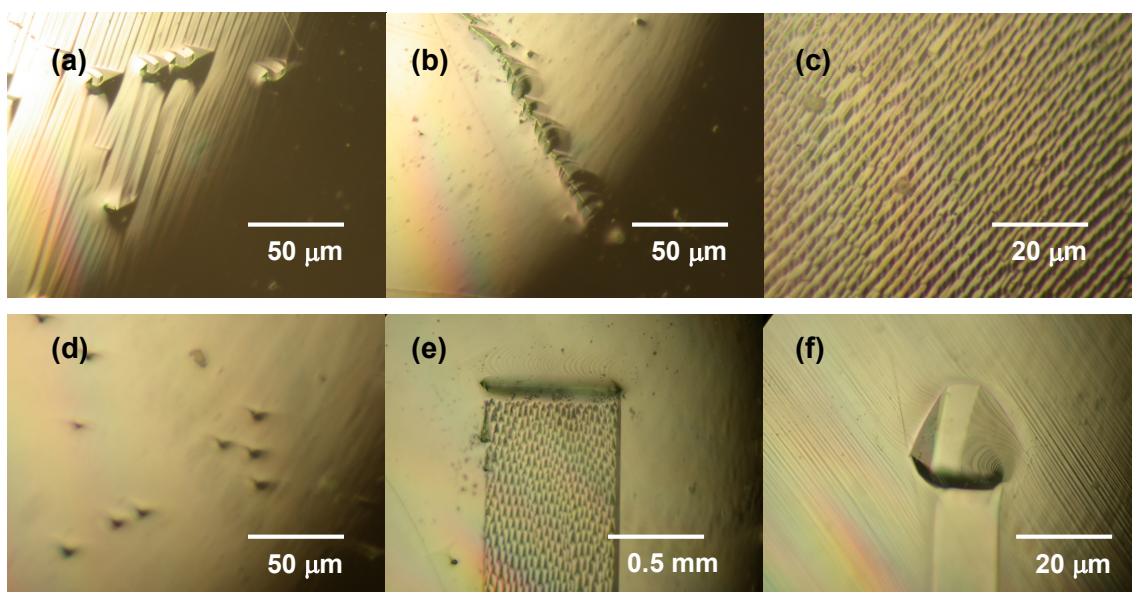
Cuando no se utiliza protector, es decir cuando la velocidad del gas es mayor en esta zona, el cristal presenta un alto grado de poli-cristalinidad observándose la formación de pozos en forma de estrías (Figura 5.8a). Estas estructuras se encuentran prácticamente en contacto con las paredes de la ampolla, y generalmente se asocian a crecimientos abruptos [4]. En este caso cabe pensar que no es posible tener al mismo tiempo un crecimiento a alta velocidad en las zonas cercanas a las paredes de la ampolla, y un crecimiento normal en el resto del germen. Es posible entonces que estas estructuras se formen en una etapa tardía del crecimiento, es decir cuando buena parte del cristal ha crecido, y se deban fundamentalmente a un crecimiento lateral fomentado por el régimen convectivo imperante en tales condiciones. Estas inestabilidades se formarían a partir de nucleaciones espurias causadas por el mayor flujo del material que está llegando a esta zona del cristal con respecto al resto, donde éste crece mediante un mecanismo bidimensional con alta contribución de un régimen difusivo.

Dicho régimen difusivo se ve impedido en los bordes dada la alta rugosidad de los mismos, por lo que la evolución del cristal procede por una condensación incontrolada mantenida por la convección del material.

Por el contrario, observamos que las estrías desaparecen cuando se disminuye la velocidad del gas en esta zona. En su lugar aparecen cristales de tamaño

milimétrico con una alta densidad de maclas, es decir la zona sigue presentando una estructura poli-cristalina aunque mucho más ordenada. Esto confirma la nucleación espuria, constatándose que la reducción de la velocidad del gas en esta zona mejora sustancialmente su calidad. En cuanto a la diferencia entre los dos protectores, para el caso del uso de grafito aparentemente los granos son más grandes y la densidad de maclas disminuye, aunque no existen diferencias significativas.

En las Figuras 5.10 se presentan diversas fotografías realizadas sobre la superficie de los diferentes cristales.



Figuras 5.10. Fotografías tomadas sobre la superficie de los diferentes cristales: (a) y (b) en el cristal crecido sin protector, (c) y (d) protegido con alúmina y (e) y (f) protegido con grafito.

Observando las Figuras 5.10a, c y e, queda demostrado que el crecimiento ocurre preponderantemente mediante un mecanismo bidimensional por planos paralelos en forma de terrazas. La mayor diferencia, es que para los dos primeros casos éstas terrazas son mayoritariamente abruptas, mientras que para el tercer caso el crecimiento procede en pasos mucho más suaves implicando un crecimiento más estable [1,4,10] (en el caso de protección de la cámara con alúmina se observan ambos tipos de crecimiento, indicando que probablemente ambos regímenes están presentes durante el crecimiento). Sin embargo, a pesar de las evidencias a favor de que el mecanismo de crecimiento es básicamente el mismo en los tres casos, queda claro de las Figuras anteriores que las inestabilidades morfológicas generadas en el frente de crecimiento varían considerablemente con la incorporación de los protectores.

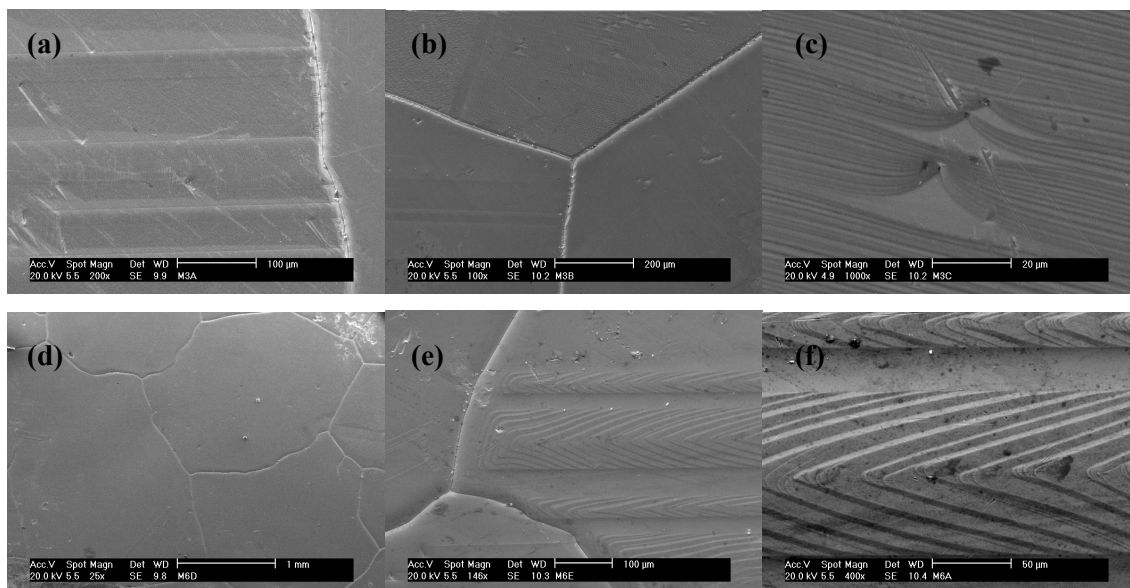
En las Figuras 5.10a y b, se pueden apreciar claramente sobre-crecimientos en forma de conos y pirámides que aparecen en el frente de avance del cristal, cuando no se utiliza un protector en la cámara, es decir para el caso de mayor velocidad de crecimiento. Para explicar su presencia, debemos tener en cuenta que su efecto es incrementar el área de la superficie de modo de poder mantener la alta velocidad de deposición del material. De esta forma, el crecimiento de superficies más rugosas procede más rápidamente, requisito necesario para mantener el flujo de material que está arribando a la superficie.

Por el contrario, cuando la velocidad de crecimiento disminuye, la superficie se cubre de depresiones triangulares (Figuras 5.d y f). Este tipo de inestabilidades morfológicas se originan cuando el flujo del gas coincide con el eje cristalográfico principal de la superficie en crecimiento, para superficies de bajo índice (normalmente superficies $\{110\}$ y $\{111\}$) [4,10]. En este caso, la aparición de pequeñas facetas levemente desviadas de dichas direcciones, que se originan a partir de fluctuaciones en el campo de temperaturas o en el flujo de vapor, reduce localmente la velocidad de crecimiento formándose tales depresiones. Durante el crecimiento, el entorno de estas inestabilidades morfológicas se vuelve más y más defectuoso debido al incremento local de la sobresaturación. Por lo tanto es común encontrar defectos tales como dislocaciones y maclas asociadas a dicho tipo de depresiones. En la Figura 5.10f se observa una macla del tamaño de micras (micro-twin) claramente originada por la presencia de una depresión.

En resumen, el crecimiento en los tres casos ha procedido por un mecanismo bidimensional, como se había predicho comparando los valores de λ/kT , si bien en los dos primeros ha sido mayoritariamente por planos más abruptos, mientras que en el tercer caso ha sido por planos más suaves, implicando un crecimiento más estable. La velocidad de crecimiento además, afecta considerablemente las inestabilidades morfológicas que se desarrollan en el frente de crecimiento. Si la velocidad es alta, el defecto mayoritario es la presencia de sobre-crecimientos en forma de conos y pirámides, mientras que cuando se disminuye la velocidad la formación de depresiones en la superficie es el defecto preponderante.

Con el objetivo de confirmar lo anteriormente postulado, en las Figuras 5.11 se presentan micrografías tomadas con el microscopio electrónico. Para el caso de la utilización del protector de alúmina queda comprobado que dependiendo de la zona del cristal se observa tanto crecimiento inestable como crecimiento estable, y en particular se presentan los dos tipos de defectos mayoritarios asociados a alta y baja velocidad de crecimiento, es decir sobre-crecimientos y depresiones. La frontera de granos que se observa en la Figura 5.11b presenta sobre-crecimientos (Figura 5.11c)

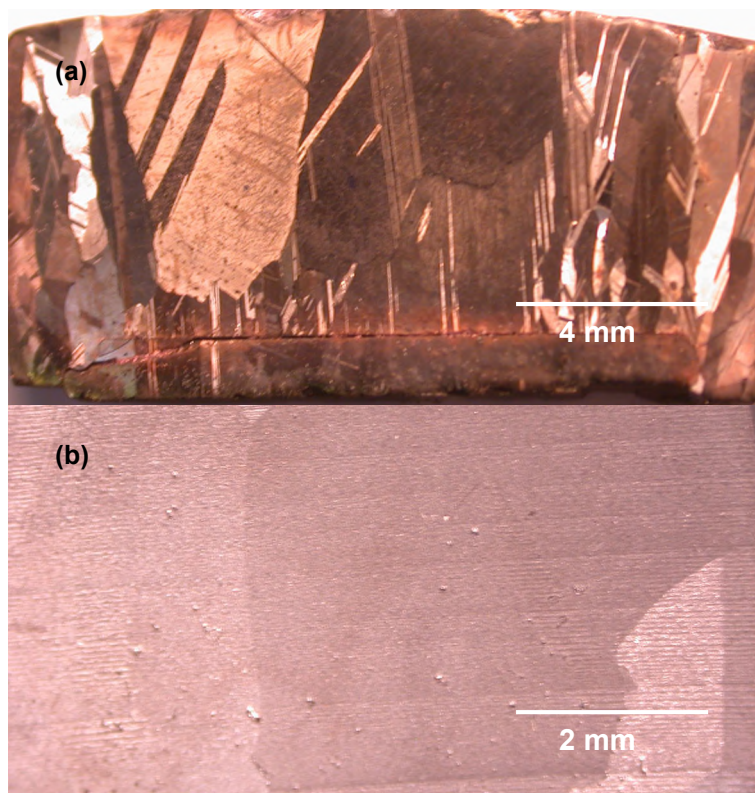
en el grano superior y depresiones en los inferiores. Además queda claro la presencia de maclas, aparentemente asociados a la presencia de las depresiones (Figura 5.11a).



Figuras 5.11. Imágenes de SEM tomadas en la superficie de las muestras: (a), (b) y (c) en el cristal preparado utilizando protector de alúmina y (d), (e) y (f) utilizando protector de grafito.

En cuanto al cristal crecido con protector de grafito, se confirma la existencia de pequeños granos en el borde pero cuya superficie es muy suave (Figura 5.11d). Además de las típicas depresiones, se observan maclas con dislocaciones internas de bajo ángulo (34°). Estas dislocaciones no tienen una explicación hasta el momento, y si tenemos en cuenta que el grano donde se generan está orientado según la dirección (111) probablemente estén generadas alrededor de la dirección (411) (que forma aproximadamente 35° con la dirección (111)).

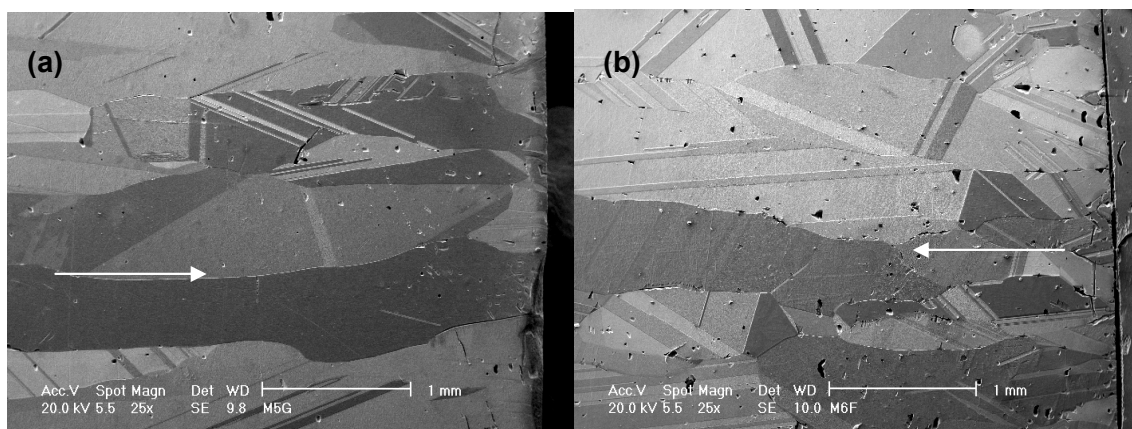
Para completar en análisis morfológico de los cristales, en las Figuras 5.12 se presentan fotografías de la sección paralela a la dirección de crecimiento para el cristal preparado sin protección y para el obtenido con protección de la cámara de crecimiento.



Figuras 5.12. a. Cristal preparado sin protección de la cámara de crecimiento, b. preparado con protección de grafito.

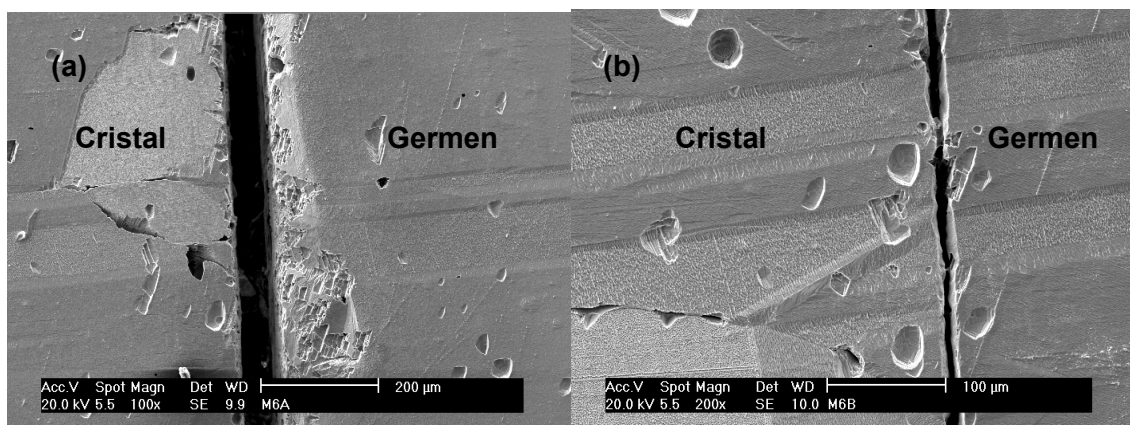
En primer término se verifica la mejora en la estructura de granos cuando se utiliza el protector de grafito, es decir en condiciones más estables de crecimiento. Además, aparentemente el crecimiento procede mediante un proceso en columnas, es decir se genera gran cantidad de núcleos los cuales crecen paralelamente a la dirección del flujo, por un mecanismo bidimensional. La coalescencia de estas columnas (por lo que hemos observado del tamaño de milímetros), genera granos de mayor tamaño (de entre 5 hasta más de 10 mm) como se aprecia claramente en las Figuras 5.12. En las Figuras 5.13 se pueden observar dichas columnas paralelas a la dirección de crecimiento, las cuales además presentan una alta densidad de maclas. Este modo de crecimiento a partir de columnas no ha sido reportado en la literatura, hasta donde tenemos conocimiento. Por lo tanto podemos interpretar, que en el método Markov, el crecimiento de CdTe ocurre primeramente mediante una nucleación bidimensional múltiple, que induce a la generación de columnas que crecen mediante planos suaves (o abruptos dependiendo del régimen). La coalescencia de dichas columnas mediante difusión lateral induce a la formación de granos mayores, produciendo cristales del orden de centímetros cúbicos. Sin embargo toda esta

interpretación necesita un estudio mucho más profundo, y en esta etapa es solamente una hipótesis apoyada en cierta evidencia experimental.



Figuras 5.13. Columnas paralelas a la dirección de crecimiento observadas en el cristal preparado sin protección en la cámara de crecimiento. Las flechas blancas representan la dirección de crecimiento.

Otra de las observaciones importantes realizadas durante el estudio de las muestras cortadas paralelamente a la dirección de crecimiento, es la propagación de defectos desde el germen hacia el cristal (Figuras 5.14). En particular, es evidente la propagación de maclas en ambas Figuras, que cruzan la interfase germen-cristal y se propagan libremente en este último. Además se constata que donde el germen presenta una alta densidad de dislocaciones, el cristal adyacente es preferentemente policristalino, con tamaño de cristalitos del orden de cientos de micras. Por lo tanto, el control de la calidad del germen es de fundamental importancia para mejorar la calidad del cristal, en particular para controlar la formación de maclas en las primeras instancias del crecimiento.

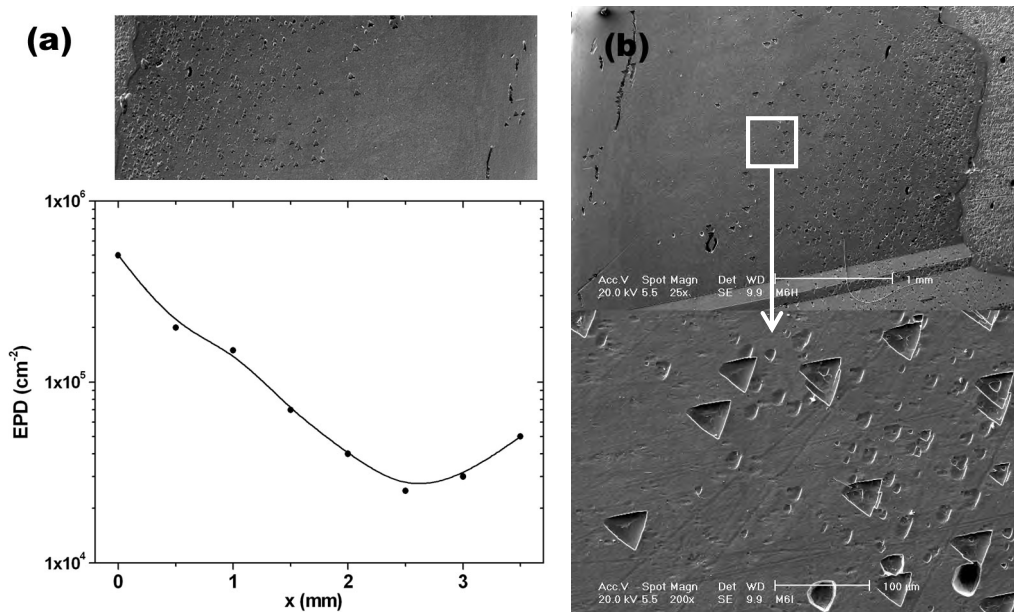


Figuras 5.14. Propagación de defectos desde el germen al cristal, a. para el crecimiento sin protección, b. crecimiento con protección de alúmina.

5.1.2.2. Calidad cristalina

Una vez realizada la caracterización estructural, donde se han identificado los diferentes defectos que son generados a partir de las inestabilidades morfológicas, se procede a evaluar la calidad cristalina de las muestras. En primera instancia, se estima la densidad de dislocaciones mediante ataque químico (ver Tabla 4.8 en el apartado 4.2.2) [11,12]. En la Figura 5.15a se presenta la estimación de la evolución de la densidad de figuras de ataque (del inglés etch pits density EPD), a través de un trozo del cristal, que se correlaciona con la densidad de dislocaciones. En particular en las Figuras se estudia la evolución desde en una zona intermedia del cristal, intentando cuantificar el cambio desde el germen hacia la superficie, en la dirección paralela a la de crecimiento para el cristal crecido sin protector. En las Figuras 5.15b se presenta un detalle de los etch pits cuya geometría triangular indica que seguramente dicha superficie corresponde a la {111} [13].

La densidad de etch pits para este cristal oscila entre $2\text{-}3 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ a 10^6 cm^{-2} . Es claro que están presentes dos tipos diferentes de figuras de ataque, las triangulares de mayor tamaño, de unos $30 \text{ }\mu\text{m}$, que corresponden al plano (111)Te y las más pequeñas de geometría bastante más irregular, que varía entre triangulares y circulares que corresponden seguramente al plano (111)Cd [13]. Como densidad total de etch pits, hemos tomado la suma de la densidad de ambas figuras de ataque. En la Tabla 5.3, al final del presente apartado, se resume éste parámetro para las tres muestras de interés, junto con los demás parámetros utilizados para cuantificar la calidad cristalina de las muestras.



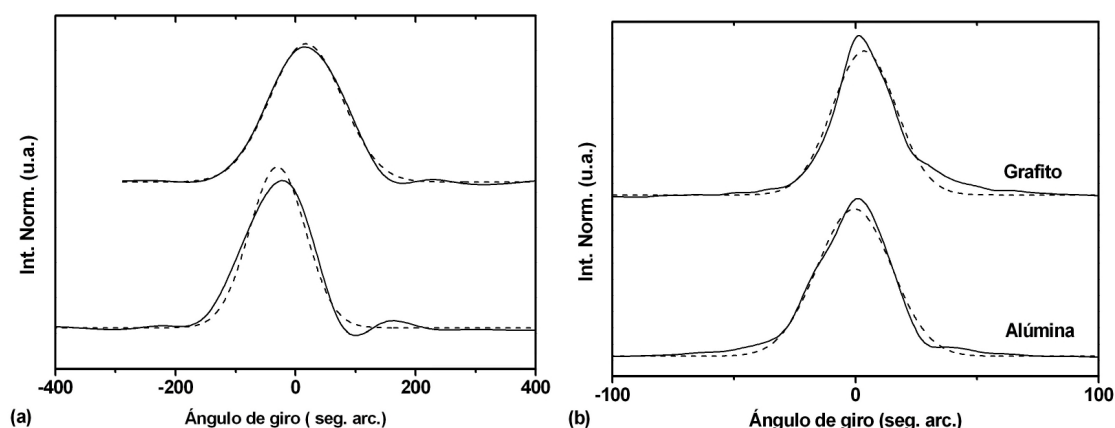
Figuras 5.15. Ejemplo de estudio de la densidad de etch pits en el cristal preparado sin protección de la cámara de crecimiento: a. evolución de dicha densidad en el área que se muestra sobre el gráfico, $x = 0$ cm es la zona adyacente al germen y b. imagen ampliada de la zona anterior con un detalle de la geometría de los etch pits.

En el caso de los cristales preparados con protección de la cámara, la densidad de etch pits disminuye a 10^4 cm^{-2} aproximadamente, obteniéndose valores de hasta $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$. Estas cantidades son comparables a las mejores reportadas para cristales de CdTe preparados a partir de la fase vapor (entre 10^3 a 10^4 cm^{-2}) [14-17].

Se han realizado también curvas de giro para evaluar la calidad de las muestras. El ancho a mitad de altura de dichas curvas, es un parámetro fundamental de comparación entre los cristales. En las Figuras 5.16 se observan las curvas de giro para especímenes representativos de las tres muestras bajo estudio. Las líneas punteadas representan el ajuste a una curva gaussiana, utilizado para estimar el ancho a mitad de altura (FWHM).

Para el cristal preparado sin protección se obtienen valores de FWHM que rondan los 90-120 seg. arc. en los mejores casos, es decir en puntos selectos del cristal, aunque en diversas zonas del mismo se registran valores de hasta 300 seg. arc. Por el contrario, cuando se utiliza protectores tanto de alúmina como de grafito, los valores de FWHM bajan a 40 seg. arc. y 30 seg. arc. respectivamente para algunas zonas del cristal, aunque llegan a obtenerse valores de 75 seg. arc. y 50 seg. arc. Este descenso correlaciona con la disminución de la densidad de etch pits determinada previamente e indica una mejora de la calidad cristalina para estas dos últimas muestras, probablemente debida a la disminución en la velocidad de crecimiento,

como consecuencia del menor gradiente de temperaturas en la cámara de crecimiento.



Figuras 5.16. Curvas de giro de los cristales de CdTe crecidos por el método Markov, realizadas utilizando la difracción (220). a. para el cristal preparado sin protección en la cámara de crecimiento y b. para los cristales preparados con protección de alúmina y grafito.

A modo de resumen y como comparación de las distintas muestras, en la Tabla 5.3 se recogen los parámetros más importantes que definen la calidad de las mismas. De esta Tabla se concluye que el efecto en la reducción del gradiente de temperatura en la cámara del sistema Markov, conduce a un crecimiento más estable mejorando la calidad cristalina del material. A pesar de las diferentes inestabilidades morfológicas observadas, que se correlacionan con los distintos regímenes de crecimiento, es indudable que una reducción en la velocidad de crecimiento conduce a un proceso más estable y a la disminución de las diferentes imperfecciones en el cristal, fundamentalmente a la generación de dislocaciones asociadas con los gradientes térmicos. Los cristales obtenidos son comparables (en cuanto a calidad cristalina), con los mejores reportados en la literatura [1,4,5,14-18].

Sistema	EPD (cm ⁻²)	FWHM (seg. arc.)
s/ protector	10 ⁶ -2x10 ⁴	90-300
Alúmina 2 mm	5x10 ⁴ -10 ⁴	40-75
Grafito 2 mm	2x10 ⁴ -5x10 ³	30-50

Tabla 5.3. Comparación entre la densidad de etch pits (EPD) y del ancho a mitad de altura de las curvas de giro (FWHM), para los tres cristales estudiados.

5.2. Preparación de cristales de CdTe por la técnica de Bridgman con sobrecalentamiento (BSH)

Si bien las técnicas en fase vapor son capaces de proporcionar cristales de calidad similar e incluso superior comparado con las técnicas a partir del fundido, dado que se trabaja a temperaturas considerablemente inferiores; la dificultad en su escalado industrial debido principalmente a la poca reproducibilidad de las mismas, sumada a la baja velocidad de crecimiento las convierten en poco atractivas para la obtención de cristales con aplicaciones tecnológicas, como es el caso del CdTe. Más aún, dado que el desarrollo de las técnicas a partir del fundido está bastante más avanzado, éstas se prefieren a la hora de seleccionar un método para obtener cristales de un material. Para el CdTe, dada la imposibilidad de obtener cristales de calidad adecuada por el método de Czochralski, las técnicas de Bridgman y Treveling Heater Method son las más empleadas como ya se comentara en el Capítulo 2, sección 2.2.1 [19].

Cabe recordar que el gran problema de las técnicas a partir del fundido, es la formación de precipitados de Te que deterioran las propiedades eléctricas, ópticas y de transporte de carga del CdTe, debido al carácter retrógrado de la línea sólido-líquido en el diagrama de fases del material (ver sección 2.1.2). El enriquecimiento del fundido en Te, como consecuencia del enriquecimiento en Cd del vapor en equilibrio, por la mayor presión de vapor de este elemento, conduce a la formación de agregados estables de Te en el propio fundido (anillos y cadenas). Durante el enfriamiento, estos agregados coalescen, apareciendo precipitados del tamaño de varios nanómetros, como se explicara en la sección 3.2.3.4. Además, pueden aparecer también debido a la condensación de vacantes de Cd, estando en realidad ambos mecanismos estrechamente relacionados.

Las técnicas de crecimiento comúnmente empleadas no introducen mejoras sustantivas a este problema, por lo que la búsqueda de nuevas alternativas que minimicen la concentración de precipitados en CdTe es un área a explorar. En este sentido, en las siguientes secciones se presentan los resultados más relevantes de la modificación introducida a la técnica Bridgman clásica, llamada genéricamente Bridgman con sobrecalentamiento (Bridgman with super heating BSH), en estrecha colaboración con el Prof. Dr. Peter Rudolph del Crystal Growth Insitut de Berlín, Alemania.

El objetivo fundamental, es intentar minimizar la concentración de precipitados de Te mediante un proceso de sobrecalentamiento del fundido de CdTe previo al

crecimiento, el cual se lleva a cabo en las mismas condiciones que un crecimiento Bridgman clásico.

5.2.1. Procesos térmicos involucrados

Para poder minimizar la concentración de precipitados de Te en el CdTe, si suponemos que su origen está estrechamente relacionado, o mejor dicho, prácticamente determinado por el estado del fundido [19], debemos cuestionarnos primero cómo seremos capaces de afectar dicho estado del fundido.

Sabemos que el crecimiento por el método de Bridgman debe proceder a temperaturas muy cercanas a la de fusión del CdTe (sobrecalentamientos no mayores a 10K), ya que al aumentar el sobrecalentamiento del fundido la velocidad crítica de crecimiento disminuye drásticamente y como consecuencia debemos disminuir considerablemente la velocidad real del proceso, para obtener un estado morfológicamente estable. En tales condiciones (a temperaturas muy próximas a la de fusión), es inevitable la formación de agregados de Te (moni, bi y tridimensionales), que durante la solidificación del material formarán los precipitados de este elemento [19]. Por lo tanto, las propias restricciones del proceso de crecimiento imponen la formación de precipitados.

Sin embargo, si fuésemos capaces de destruir los agregados de Te presentes en el fundido, conseguiríamos evitar al menos en buena medida, su condensación posterior. A la temperatura de fusión del CdTe tanto los anillos como las cadenas de Te son estables, pero afortunadamente se ha observado que a temperaturas aproximadamente 100 K por encima del punto de fusión la mayoría de estos agregados se destruye [19].

A la luz de estas observaciones, en la presente Tesis se propone adicionar un paso de sobrecalentamiento previo al proceso de crecimiento de cristales de CdTe por el método de Bridgman clásico, con el objetivo de destruir los agregados de Te. Una vez finalizado el sobrecalentamiento, la temperatura del fundido se lleva rápidamente a la temperatura de crecimiento (10-15 K por encima del punto de fusión congruente del material), y se prepara el cristal en las condiciones estándar. El proceso será efectivo, si se consigue disminuir la concentración de precipitados de Te en el cristal resultante, para lo cual debemos suponer que después de destruidos los agregados, la cinética de formación de los mismos es muy lenta cuando disminuimos nuevamente la temperatura. En este caso nos hemos basado en cálculos previos que estiman que la

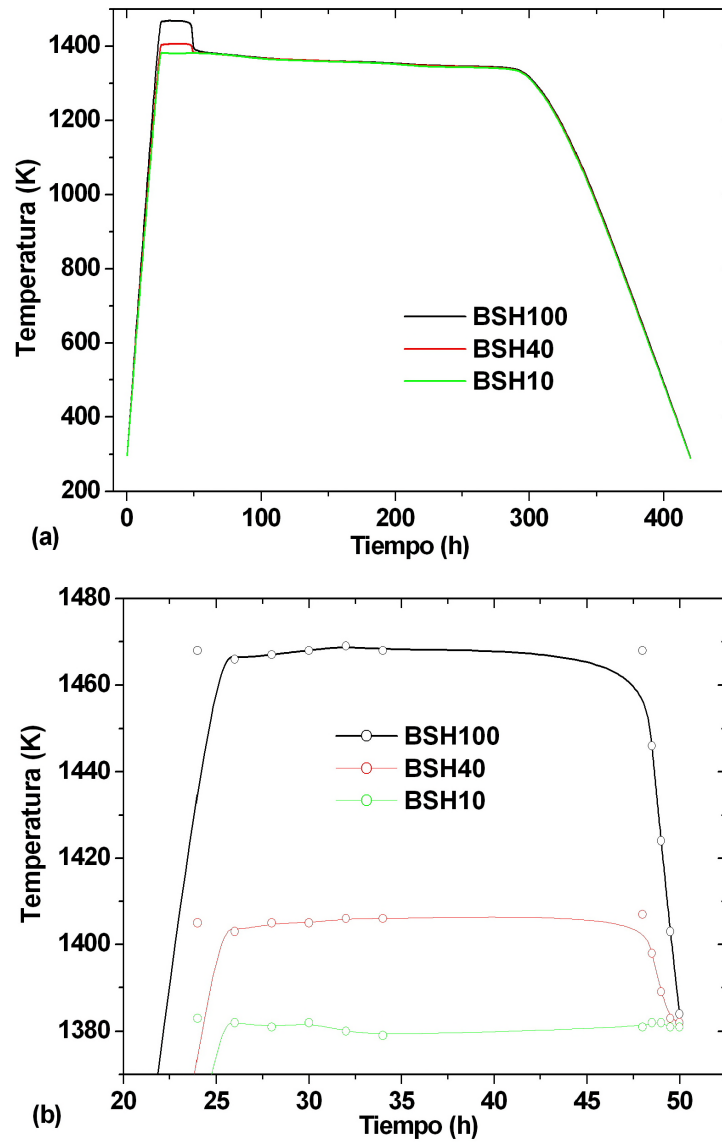
constante cinética de formación de los agregados de Te en el CdTe fundido luego de ser destruidos, es de varios días [19].

Dada la importancia de los procesos térmicos involucrados en las diferentes experiencias, pues de ellos dependerá en gran medida el éxito de la modificación introducida, a continuación se describe brevemente los mismos. Se han crecido todos los cristales siguiendo estrictamente el procedimiento descrito en el apartado 4.1.1. Se ha preparado un cristal sin sobrecalentamiento (es decir de forma idéntica a la técnica de Bridgman usual), un segundo cristal utilizando un sobrecalentamiento moderado (40 K) y un tercer cristal utilizando el sobrecalentamiento requerido para la disociación de los agregados de Te (100 K).

En la Figura 5.17a se presenta el proceso térmico total de los tres experimentos que consta de cuatro etapas claramente diferenciadas: fusión del material, sobrecalentamiento, crecimiento y enfriamiento del cristal. En la Figura 5.17b se observa un detalle de la evolución de la temperatura durante el proceso de sobrecalentamiento.

Cabe acotar que para los experimentos con sobrecalentamiento de 10-15 K (proceso Bridgman normal) y de 40 K, se prepararon dos cristales en cada caso, mientras que para el sobrecalentamiento de 100 K se prepararon cuatro cristales, con el objetivo de verificar la fiabilidad de los resultados obtenidos.

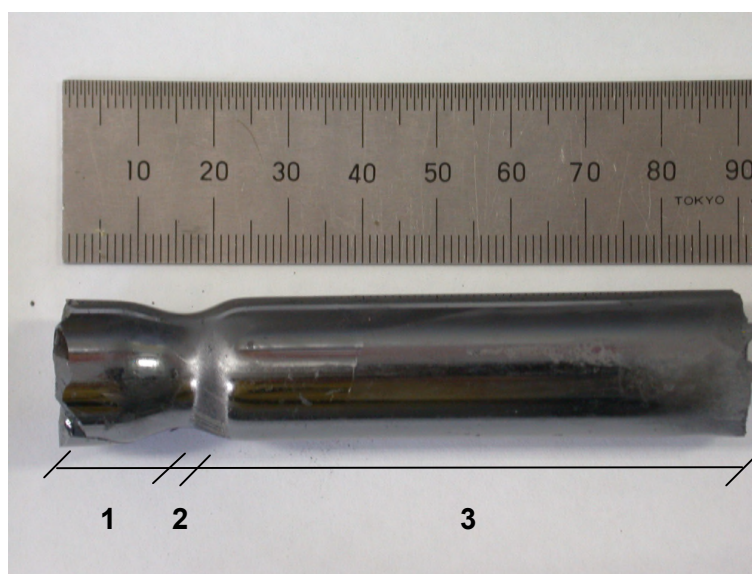
De aquí en adelante para simplificar la nomenclatura llamaremos BSH10 a las muestras obtenidas a partir de un cristal al que solamente se le realizó un sobrecalentamiento de 10K, BSH40 al de 40 K y BSH100 al de 100 K.



Figuras 5.17. Procesos térmicos involucrados en la preparación de cristales por el método de Bridgman con sobrecalentamiento (a). Detalle del proceso de sobrecalentamiento (b).

5.2.2. Estudio de la estructura de granos y revelado de defectos

En la Figura 5.18 se observa un cristal típico obtenido por la técnica BSH, donde se detallan sus distintas zonas. El mismo tiene un diámetro de 20 mm y una longitud de 90 mm, lo que representa aproximadamente un peso de 150 g de material. Una vez obtenidos, los cristales se cortan paralelamente a la dirección de crecimiento para estudiar la estructura de granos. Además se cortan muestras de forma perpendicular a dicha dirección para los estudios de FTIR en las diferentes zonas del cristal. La preparación de muestras se realiza siguiendo los procedimientos descritos en la sección 4.2.



Figuras 5.18. Imagen de un cristal obtenido por la técnica BSH (1. germen, 2. interfase germen-cristal y 3. cristal).

5.2.2.1. Estructura de granos

Este estudio nos dará importante información acerca del grado de cristalinidad del material, así como también sobre el efecto del sobrecalentamiento en la cinética y la estabilidad morfológica de la interfase sólido-líquido. Cabe esperar que los cristales tengan una estructura de granos compleja, dado que normalmente por la técnica de Bridgman se obtiene material con dos o tres granos grandes en el mejor de los casos [19]. Veamos el análisis realizado sobre las muestras BSH10, BSH40 y BSH100.

En las Figuras 5.19 se muestra la estructura típica de granos obtenida para la muestra BSH10 (5.19a corte paralelo a la dirección de crecimiento, 5.19b perpendicular), y para la muestra BSH40 (5.19c paralelo y 5.19d perpendicular). Es

evidente la diferencia existente entre ambas muestras, constatándose que aparentemente el sobrecalentamiento tendría un efecto positivo sobre la estructura de granos.

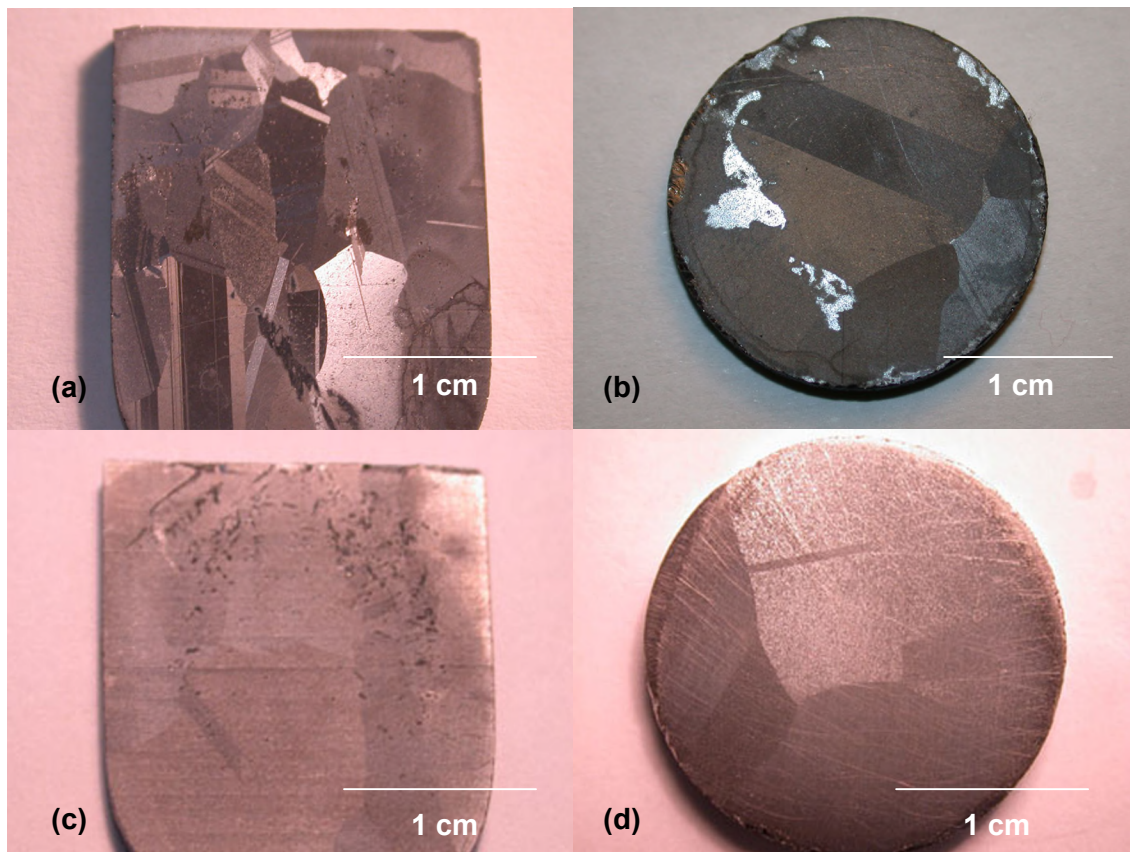


Figura 5.19. Estructura típica de granos de la muestra BSH10 (a y b) y BSH40 (c y d).

El cristal BSH10 presenta una estructura de granos compleja con importante cantidad de maclas, que podemos asociar al bajo sobrecalentamiento que ha tenido la muestra previamente al crecimiento [20-25]. En tales condiciones, la presencia de agregados de Te desestabiliza la interfase sólido-líquido, introduciendo defectos tales como fronteras de grano, maclas, etc.. Más adelante, en el apartado correspondiente al estudio de estos cristales por diagramas de Laue profundizaremos en este tema. Para el experimento BSH40, la reducción del número de granos que forman el material se evidencia tanto en el corte perpendicular como en el paralelo. Además, el número de maclas parece también disminuir, indicando que el sobrecalentamiento puede reducir el número de granos del material, como ha sido sugerido en la literatura [19].

Para confirmar lo anteriormente expuesto en la Figura 5.20 se presenta un cristal típico obtenido en una de las cuatro experiencias BSH100 realizadas. Obsérvese como luego del estrangulamiento sobre el germen, que representa la

interfase entre el mismo y el cristal, comienza a desarrollarse una zona donde los granos que formaban el germen coalescen para generar solamente dos granos, uno de ellos con maclas.

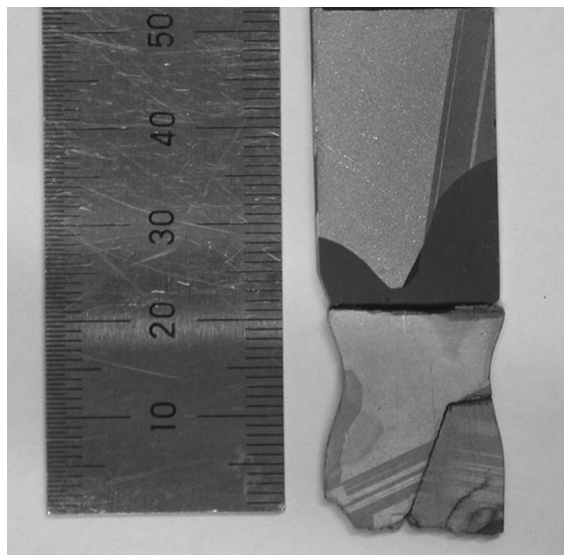
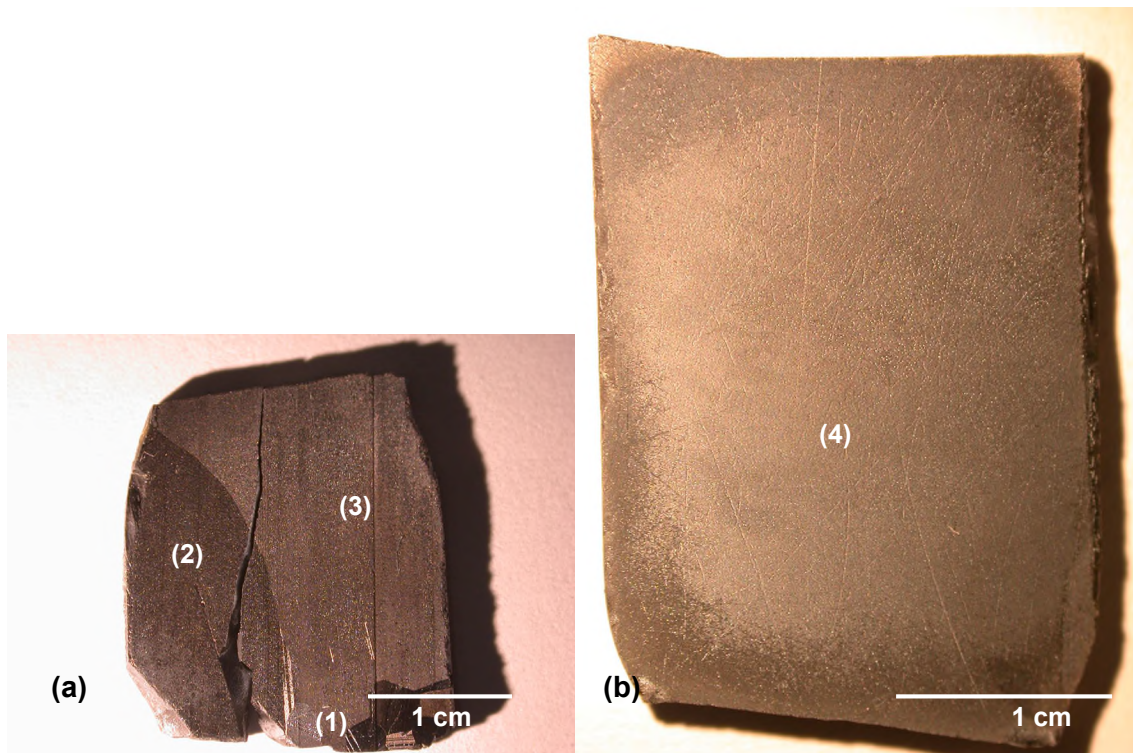


Figura 5.20. Estructura típica de granos de las muestras BSH100 (corte paralelo a la dirección de crecimiento).

En principio, no se constatan especiales diferencias entre la estructura de granos de las distintas muestras preparadas en las experiencias BSH100. Sin embargo para dos cristales de este conjunto, se observa que la zona central de los mismos está formada por un único grano monocristalino, es decir, es monocristalina. En las Figuras 5.21 se presentan fotografías del germen y del cristal obtenido en uno de dichos experimentos luego del revelado de granos, confirmándose lo anteriormente expresado. Adyacente a la zona correspondiente al germen se desarrollan dos granos, uno de los cuales comienza a desaparecer a expensas del otro hasta que se forma un único grano, es decir se obtiene un monocristal (Figura 5.21b).

En la Figura 5.21b se observa claramente como en esta zona existen dos granos, uno de ellos de aproximadamente 0.1 cm^2 , es una pequeña zona a la derecha de la misma, respecto a los 5 cm^2 de área analizados. El resultado sobre una oblea cortada perpendicularmente a la dirección de crecimiento, inmediatamente por encima de la parte superior de la muestra, tal como se observa en la Figura 5.22 confirma nuevamente el grado prácticamente monocristalino del material, donde solamente se consigue observar, además del cristal, una pequeña macla como una línea brillante en la zona superior derecha.



Figuras 5.21. Estructura de granos del germen (a) y de la zona monocristalina adyacente (b), de un cristal preparado en uno de los experimentos BSH100.

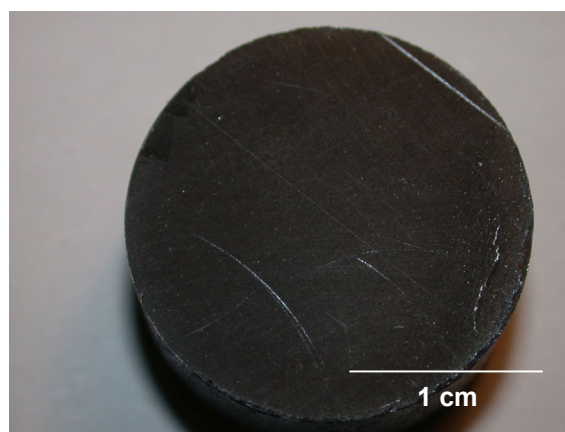


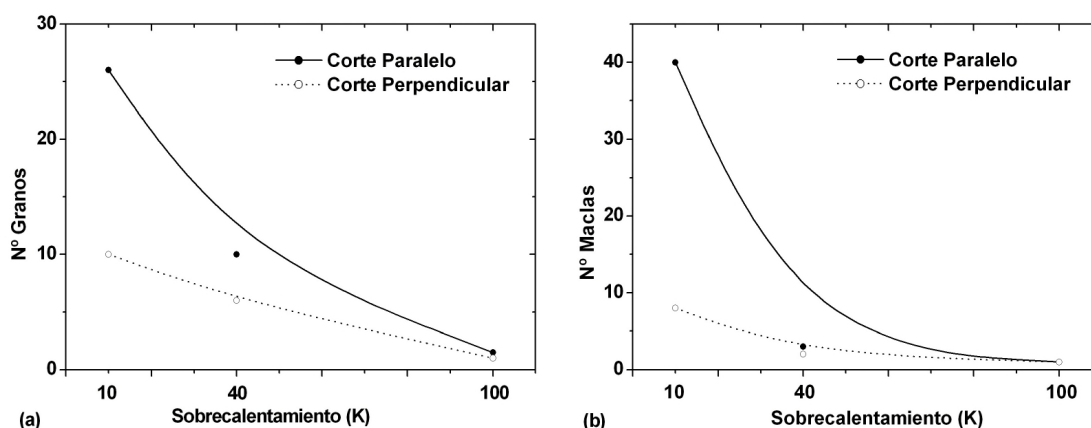
Figura 5.22. Estructura de granos de una muestra BSH100 cortada perpendicularmente a la dirección de crecimiento. Nótese que está formada por un único grano con una pequeña macla en la zona superior derecha.

Este grado de monocristalinidad en un área tan grande de un cristal preparado por la técnica de Bridgman es inusual [19-27]. Hay que tener en cuenta que durante el transcurso de la presente Tesis, se han preparado más de 30 cristales por la técnica

convencional de Bridgman (entre cristales sin dopar y dopados), y en ningún caso se han observado áreas monocristalinas tan grandes; solamente en los cuatro experimentos llevados a cabo con sobrecalentamiento del fundido de 100 K previo al crecimiento, es válido pensar que ambos parámetros (tratamiento de sobrecalentamiento y estructura de granos), tienen cierta relación.

De ser así, presumiblemente la etapa de sobrecalentamiento del fundido podría estar evitando la formación de los agregados de Te y por lo tanto la precipitación del elemento, estabilizando la interfase sólido-líquido. Al evitar la formación de precipitados, se consigue controlar una de las principales fuentes de nucleación espuria que normalmente afecta en gran medida la estructura de granos. Evidentemente esto es solo una especulación hasta que demos demos más adelante si efectivamente se constata una reducción de la concentración de precipitados. Sin embargo este efecto sólo se ha observado en el 50% de los casos estudiados (dos de los cuatro cristales crecidos en condiciones prácticamente idénticas). Los factores a tener en cuenta que pueden inducir a la formación de núcleos no deseados durante el crecimiento son tantos (como por ejemplo la precipitación de otras impurezas, imperfecciones en la pared de la ampolla o discontinuidades en la capa de grafito que cubre la misma, etc.), que la formación de más de un grano en los otros dos casos podría asignarse a cualquiera de ellas.

Una forma de visualizar cuantitativamente la disminución del número de granos después del sobrecalentamiento, es vincular ambos parámetros en una gráfica. En la Figura 5.23a se presenta dicha evolución y en la Figura 5.23b, el número de maclas en función del sobrecalentamiento previo del fundido. Ambos estudios se realizan para las muestras cortadas paralela y perpendicularmente a la dirección de crecimiento. En el primer caso el área analizada es de aproximadamente 5 cm^2 y en el segundo caso de 3 cm^2 . Los resultados obtenidos son más que esclarecedores, ya que en ambas gráficas se observa la reducción de los dos parámetros con la temperatura de sobrecalentamiento. El número de granos se reduce a aproximadamente la mitad cuando se introduce un paso de sobrecalentamiento de 40 K, aproximándose a un monocristal ideal para el sobrecalentamiento de 100 K. El efecto sobre el número de maclas es más pronunciado, ya que se eliminan prácticamente con el sobrecalentamiento de 40 K no existiendo sustancial diferencia con el sobrecalentamiento de 100 K.



Figuras 5.23. N° de granos (a) y N° de maclas (b) en función de la temperatura de sobrecalentamiento del tratamiento previo al crecimiento.

Aparentemente, no es apresurado pensar que con el tratamiento de sobrecalentamiento propuesto estamos introduciendo un efecto positivo sobre la estructura de granos al evitar la precipitación de Te, una de las principales fuentes de nucleación espuria durante el crecimiento. De ser así, se observa el primer efecto positivo sobre la técnica Bridgman clásica, que la modificación propuesta introduce. En los apartados siguientes intentaremos profundizar sobre las causas de este efecto.

5.2.2.2. Revelado de defectos por ataque químico

Durante el proceso de crecimiento y enfriamiento del cristal, el material se expone a un gradiente térmico que produce un estrés mecánico. La relajación de las tensiones generadas en la estructura lleva entonces a la formación de dislocaciones en la red para compensar tales tensiones térmicas. Normalmente, estas dislocaciones se agrupan formando subestructuras bien definidas, cuya geometría irregular hace recordar a la forma de una célula de donde toman el nombre: fronteras de subgranos en estructura celular. En general las fronteras de subgranos consisten en una pared con una alta densidad de dislocaciones, cuyo interior tiene un número marcadamente inferior de las mismas, llegando incluso a estar libre de tales imperfecciones [28]. En este punto convendría remitirse a la Figura 5.24a para entender mejor la definición de frontera de subgrano en estructura celular y observar las características descritas previamente. La importancia del estudio de estos defectos radica en que presentan un efecto negativo sobre las propiedades ópticas, eléctricas y de transporte de cargas del material [29].

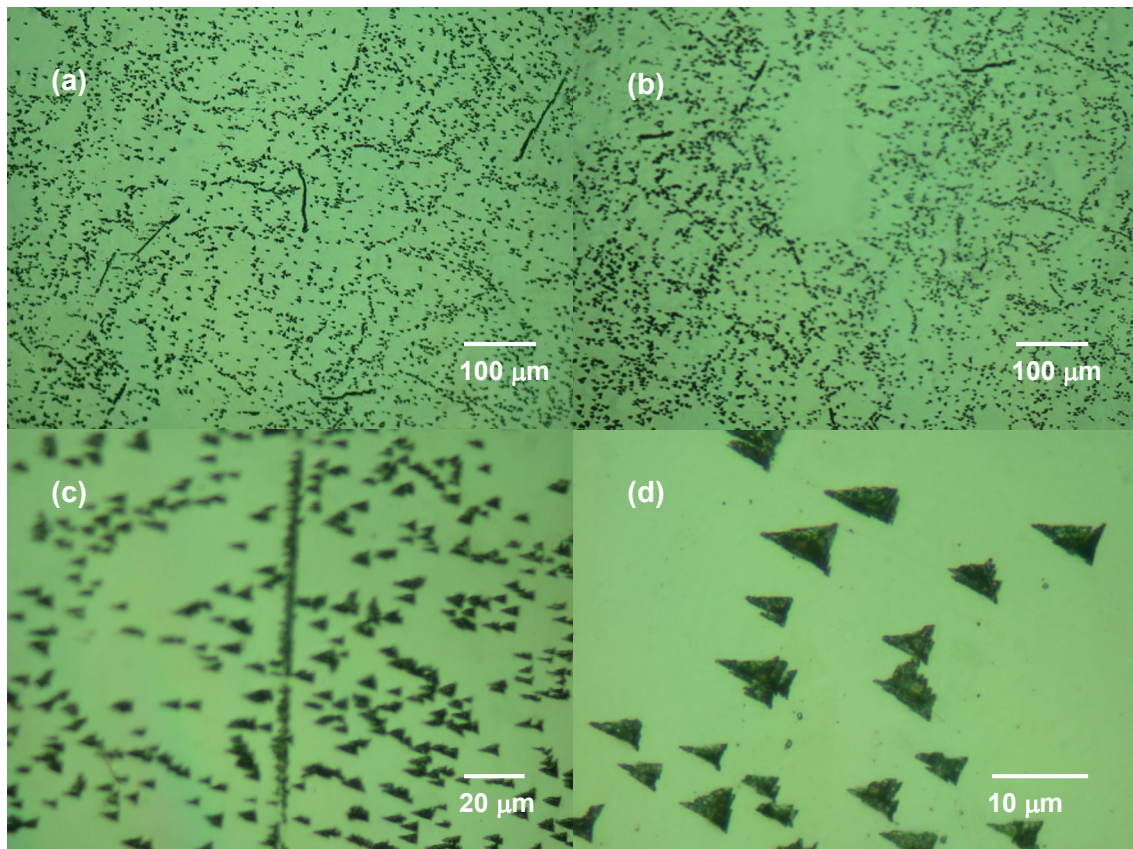
Si bien la formación de estas fronteras de subgranos está mayoritariamente determinada por los fenómenos térmicos involucrados en el proceso (además de las propiedades termo-mecánicas del material por supuesto), la estructura del fundido a partir del cual ha sido preparado el cristal, es decir la génesis del mismo, puede tener una influencia clave en su formación [19,28]. La presencia de impurezas o como en nuestro caso de agregados de los propios constituyentes del material (agregados de Te), podrían afectar la presencia de las dislocaciones y su ordenamiento en estructuras celulares [28,30]. Se ha observado por ejemplo que la introducción de Se en CdTe previene en gran medida la formación de dislocaciones [30], obteniéndose cristales prácticamente libres de este tipo de defecto, aunque por supuesto, debido al dopado con este elemento la velocidad crítica de crecimiento disminuye drásticamente por el incremento en el sobreenfriamiento constitucional. En tal caso es prácticamente imposible el crecimiento bajo condiciones morfológicamente estables. Hasta la fecha, no existen estudios similares para el caso de especies intrínsecas del material como los agregados de Te [28].

Por lo tanto en el presente apartado, se estudia la estructura de subgranos de las muestras BSH10, BSH40 y BSH100, para intentar comprender si el paso de sobrecalentamiento introducido influye sobre este fenómeno. Como evidentemente estas subestructuras no son visibles mediante simple inspección óptica, se utilizan ataques químicos para revelarlas, seguidos de microscopia óptica de las superficies atacadas. Como agentes de revelado se emplean los recomendados en la literatura [11,12]. En las Figuras 5.24 se muestran diferentes imágenes de la superficie de la muestra BSH10 luego de atacada. Nótese que claramente se han formado estructuras celulares cuyas paredes están formadas por una alta densidad de dislocaciones, y su espacio interior está formado por una densidad mucho menor (Figura 5.24a) o incluso libre de dislocaciones (Figura 5.24b). La Figura 5.24c muestra claramente la estructura de estas paredes, que como se dijo está formada básicamente por dislocaciones simples completamente alineadas (obsérvese como todas las figuras de ataque están perfectamente alineadas también entre sí). A partir de estas Figuras se extrae un radio promedio de cada célula de unos 80-100 μm .

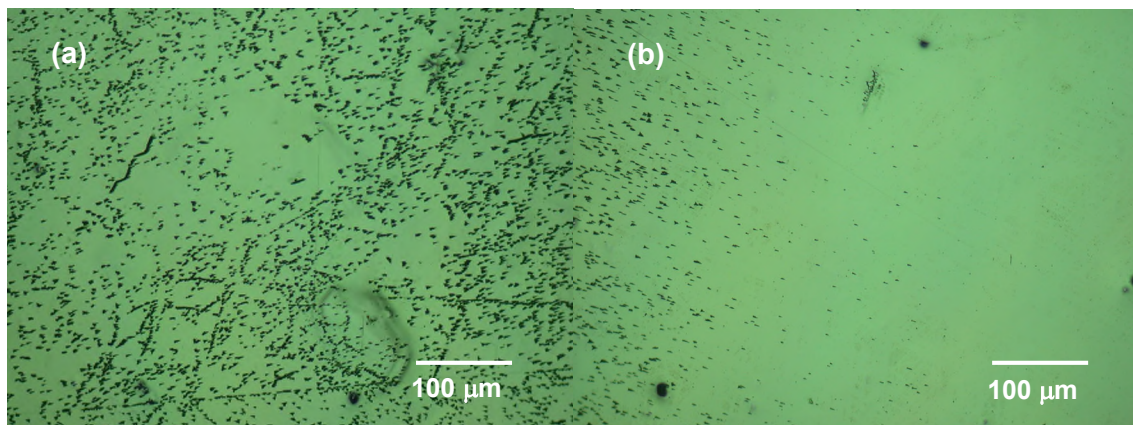
Mediante estas imágenes se estima una densidad de etch pits (EDP) entre $1-7.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. En las Figuras 5.25 se presenta un estudio similar realizado sobre la muestra BSH40.

La estructura de subgranos resulta similar que en el caso anterior estimándose una densidad de etch pits (EPD) de $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ aproximadamente. La mayor diferencia estriba en que se detectan zonas del cristal con una muy baja densidad de EPD como puede apreciarse claramente en la Figura 5.25b. A la derecha de la Figura la superficie

del cristal prácticamente está libre de figuras de ataque, notándose un incremento de la densidad de las mimas hacia la izquierda.

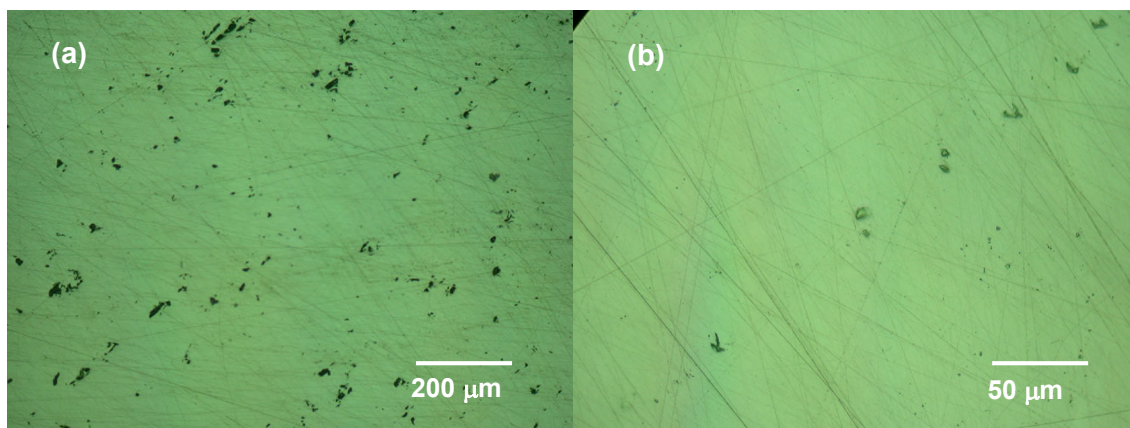


Figuras 5.24. Estructura de sub-granos del cristal BSH10 mostrando un ordenamiento celular (a y b), detalle de la estructura de la pared de una célula (c), y detalle de las figuras de ataque resultantes (d).



5.25. Estructura de sub-granos del cristal BSH40 mostrando zonas con alta densidad de sub-estructuras celulares (a) y zonas prácticamente libre de las mismas (b).

La mayor diferencia se observa entre los dos cristales anteriores (BSH10 y BSH40) y el cristal del experimento BSH100. Esta última muestra resulta resistente al ataque, y luego del revelado químico se observa un patrón de figuras de ataque con cierta estructura en forma celular (Figura 5.26a). Aparentemente para los cristales BSH100 se ha modificado la estructura de subgranos disminuyéndose drásticamente la densidad de dislocaciones, comprendida entre $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ y $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ aproximadamente.



Figuras 5.26. Estructura de subgranos del cristal BSH100 observándose un ordenamiento celular de las dislocaciones (a) y la generación de dislocaciones altamente alineadas y separadas por 50 μm aproximadamente (b).

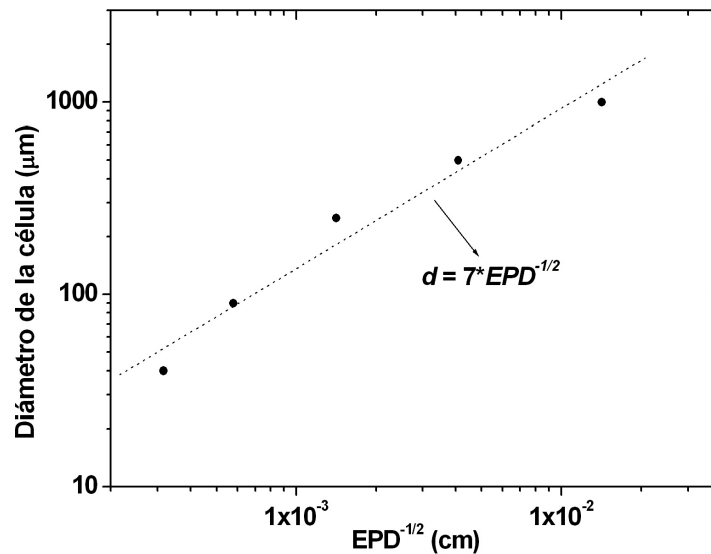
El tamaño de las estructuras celulares aumenta considerablemente a valores mayores de 200 μm como cabría esperar. Además se observan figuras de ataque alineadas, comprobándose el mecanismo mediante el cual coalescen para formar una frontera de subgrano.

Por lo tanto, la disminución de la densidad de dislocaciones y el cambio observado en la estructura de granos indican un incremento en la calidad cristalina. Teniendo en cuenta que entre todos los cristales, la única diferencia en el proceso de crecimiento fue el paso de sobrecalentamiento, podemos asignar esta mejora a dicho paso. Es decir, la probable destrucción de los agregados de Te durante el proceso térmico a 1473 K, conduce a que durante la solidificación del material disminuyan las tensiones mecánicas, ya que la homogeneidad del material en principio se puede inferir que es mayor. Por supuesto que hasta ahora no se ha demostrado la disminución en la concentración de precipitados de Te como consecuencia del sobrecalentamiento, lo cual será estudiado en las secciones siguientes.

Si se correlacionan los datos obtenidos de diámetro promedio de las estructuras celulares, en función de la densidad de etch pits, se obtiene una dependencia del tipo [19]:

$$d = k.EPD^{-1/2} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde d es el diámetro medio de las células, k una constante de proporcionalidad y EPD la densidad de etch pits que ya fuera definida anteriormente. Esta relación se presenta en la Figura 5.27, obteniéndose un valor de $k = 7$. No existen resultados previos en este sentido en CdTe, siendo los únicos comparables los existentes para GaAs con valores de entre 10-20 para k [28,30]. Este resultado de k si bien necesita ser verificado con mucho mayor cantidad de puntos, está en el orden de lo esperado. El valor es menor que para el caso del GaAs indicando que para una misma densidad de etch pits el tamaño de las células en CdTe es aproximadamente la mitad.



Figuras 5.27. Relación entre EPD y el diámetro de las células de la estructura de sub-granos.

5.2.3. Estudio de la calidad cristalina

Una vez estudiada la morfología de los cristales, el siguiente paso es cuantificar la calidad de los mismos. Con este objetivo, se han utilizado los diagramas de Laue que dan en primera instancia una idea cualitativa de la calidad de las muestras, pero fundamentalmente sirven para determinar la orientación cristalina de los diferentes granos que forman la misma. Con esta información podemos entonces verificar si el uso de germen ha sido efectivo y evaluar las orientaciones preferentes de los diferentes granos. A continuación, se han realizado curvas de giro para evaluar cuantitativamente la calidad de los cristales, del mismo modo en que se realizara en los apartados anteriores con los cristales crecidos por el método Markov.

5.2.3.1. Diagramas de Laue

En la Figura 5.28 se presentan los diagramas de Laue tomados en los puntos marcados como (1), (2), (3) y (4) en las Figuras 5.21. Simulando el patrón de puntos del diagrama, obtenemos la orientación cristalográfica en los diferentes puntos [31].

La clara existencia de un patrón muy ordenado de puntos, junto con la alta intensidad de los mismos, indican que estamos frente a una muestra cristalina con una calidad al menos aceptable. Una de las observaciones más importantes es la presencia de un eje de simetría cuatro en todos los casos (en los diagramas (1) y (2) se ha marcado con una línea punteada roja para mayor claridad). Esto implica que estamos frente a un plano con bajos índices de Miller.

Nótese cómo los patrones (1), (3) y (4) son idénticos, mientras que el patrón (2) difiere únicamente en que está rotado 25° en el sentido contrario a las agujas del reloj. Si realizamos la simulación, obtenemos que los puntos (1), (3) y (4) están orientados en la dirección (110), precisamente un plano de bajo índice de Miller, tratándose de una desviación de la misma en el caso del punto (2). De estas observaciones se pueden extraer importantes conclusiones. Podemos inferir que el uso del germen ha sido efectivo, dado que el área analizada del germen tiene la misma orientación que la del cristal. Además, el grano que no está orientado en esta dirección (diagrama (2)), reduce su tamaño hasta desaparecer como se observa en la propia Figura 5.21. Eso implica que la velocidad de crecimiento es mayor en la dirección (110) con respecto al crecimiento desviado de esta misma dirección. Cabe acotar que de los cuatro cristales analizados preparados con sobrecalentamiento previo de 100 K, los resultados son prácticamente idénticos, con la sola diferencia que en dos de ellos, la dirección (111)

es la preferencial (ver en la Figura 5.29a un patrón típico de la orientación (111) obtenido para estos cristales).

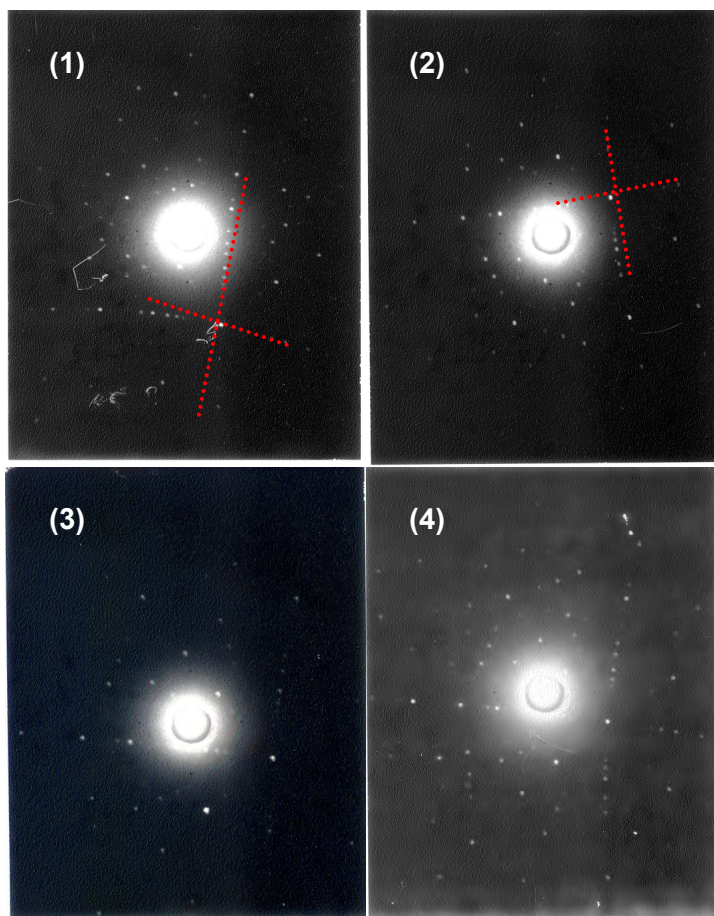
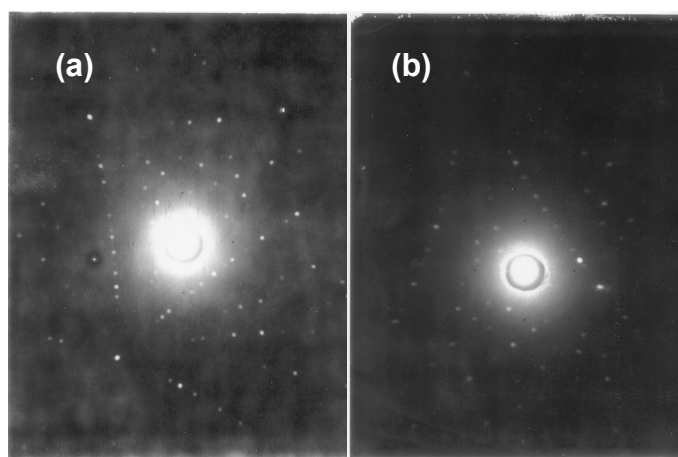


Figura 5.28. Diagramas de Laue tomados en los puntos indicados como (1), (2), (3) y (4) en las Figuras 5.21.

El análisis de la orientación en los demás cristales arroja resultados muy interesantes. Para el material preparado con sobrecalentamiento previo bajo (BSH10 y BSH40), la orientación de los granos no es tan evidente. Para estos casos además de las orientaciones (110) y (111), se obtienen patrones correspondientes a planos de mayor índice de Miller, tales como el (221) o incluso el (400) (en la Figura 5.29b se observa un diagrama de Laue tomado en la muestra BSH40, cuya simulación indica que corresponde probablemente al plano (221)). La ausencia de dichas orientaciones con altos índices de Miller en los cristales BSH100 solo puede ser explicada por las diferencias existentes en la estructura del fundido, teniendo en cuenta que para todos los cristales BSH las condiciones experimentales han sido las mismas, y solo ha diferido la temperatura de sobrecalentamiento.



Figuras 5.29. Diagramas de Laue tomados en un cristal de los correspondientes al grupo BSH100 mostrando claramente la orientación (111) (a), y tomado en un cristal del grupo BSH40 indicando una orientación con mayor índice cristalográfico, probablemente correspondiente al plano (221) (b).

Este resultado no puede ser explicado con simples interpretaciones cristalográficas ya que el CdTe por presentar una estructura zinc blenda, tiene un alto grado de simetría y en principio ninguna dirección tendría preferencia durante la nucleación. Para aproximarnos a una explicación de este fenómeno, debemos tener en cuenta el alto grado de asociación del CdTe y la formación de agregados de Te en el mismo. Para bajos sobrecalentamientos (BSH10 y BSH40) el fundido estará formado básicamente por estas dos especies [24] (es decir CdTe molecular y agregados de Te que seguro serán monodimensionales, bidimensionales y tridimensionales). La presencia de estos complejos tiene una gran influencia en la cinética de crecimiento y en la estabilidad morfológica de la interfase, conduciendo a una gran probabilidad de desorientación durante el crecimiento que resulta en una gran densidad de imperfecciones estructurales tales como fronteras de grano, maclas, etc., explicando la observación de diferentes orientaciones cristalográficas. Tanto la estructura de granos presentada en el apartado 5.2.2.1 como el estudio de dislocaciones del apartado 5.2.2.2 apoyan esta hipótesis.

Por el contrario, después del sobrecalentamiento de 100 K (BSH100) la destrucción de los agregados de Te implica que la estructura del fundido cambia drásticamente. En este caso, podemos suponer que estamos frente a un fundido formado mayoritariamente por moléculas de CdTe y átomos libres, es decir por especies monodimensionales. Si bien la isotropía del CdTe indica que no existirá una dirección preferencial, se ha observado que el crecimiento alimentado a partir de moléculas o átomos se da preferentemente en planos con alta densidad de enlaces,

es decir en planos con bajo índice cristalográfico [17]. Por lo tanto, luego del sobrecalentamiento y debido a la estructura del fundido, el crecimiento se verá favorecido en los planos (111) y (110), siendo muy improbable el crecimiento de núcleos que presenten mayores índices de Miller. Esto explica el efecto favorable del sobrecalentamiento sobre la estructura de granos resultante (ver Figuras 5.21 y 5.22).

En resumen, el proceso de sobrecalentamiento afecta considerablemente la cinética de crecimiento y la estabilidad morfológica de la interfase, debido a los cambios que se producen en la estructura del fundido. Estos cambios son interpretados en base a la destrucción de los agregados de Te, resultando en un fundido con especies monodimensionales exclusivamente. El crecimiento alimentado a partir de dichas especies monodimensionales, se ve altamente favorecido en los planos de bajo índice cristalográfico ((110) y (111)), seleccionando artificialmente dichas direcciones y potenciando el crecimiento de un único grano, es decir la obtención de un monocristal.

5.2.3.2. Difracción de rayos X: curvas de giro

La combinación del estudio de la estructura de granos, de defectos mediante ataque químico y de diagramas de Laue, nos ha conducido a interpretar la importancia del estado del fundido en la estructura de granos del CdTe. En este punto es fundamental evaluar si la calidad cristalina de los mismos también se ve afectada y en que medida. En el apartado anterior se han presentado evidencias cualitativas de esto, sin embargo para cuantificar dicha calidad se procede a realizar espectros de difracción de rayos X mediante curvas de giro (X-ray rocking curves). Previo a las curvas de giro, el espectro θ - 2θ de la muestra es útil para ver en primera instancia si la muestra tiene una difracción aceptable. En la Figura 5.30 se observa un diagrama de difracción de una muestra típica, donde la alta intensidad de los picos indica una excelente cristalinidad de la misma.

Las curvas de giro se ensayan en las reflexiones (111) y (220) para cada una de las muestras estudiadas, en diferentes puntos de las mismas. En la Figura 5.31 se presentan las curvas de giro para varias muestras. Como puede observarse el ancho a mitad de altura (FWHM) de la curva de giro disminuye para los cristales que han sido preparados en las experiencias BSH100. En particular, se observa una mayor dispersión a lo largo del cristal BSH10, lo cual no es sorprendente si tenemos en cuenta el grado de policristalinidad observado en dicha muestra (ver Figura 5.18a). En la Tabla 5.4 se compendian los rangos de valores obtenidos del FWHM de las curvas

de giro para cada uno de los experimentos en la zona central de los cristales, así como otros parámetros de interés.

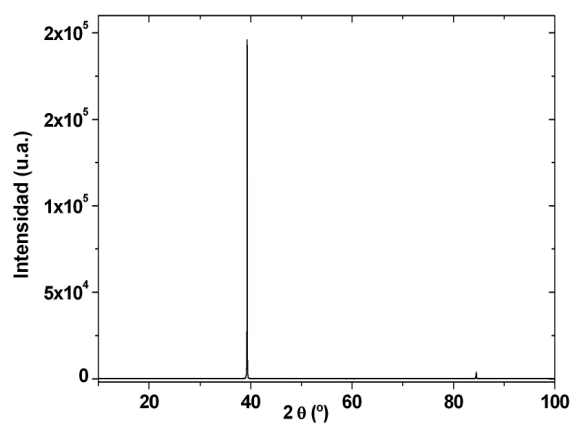


Figura 5.30. Espectro de difracción de rayos X (en este caso en particular pertenece a una muestra del experimento BSH40).

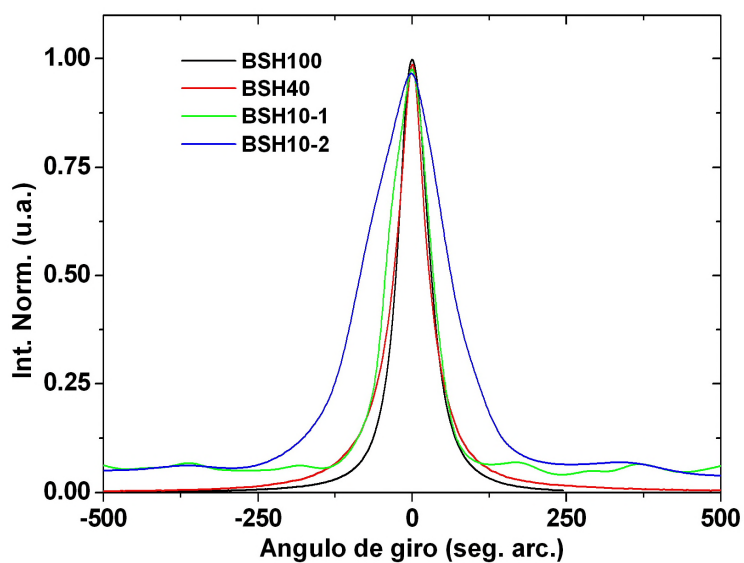


Figura 5.31. Curvas de giro para muestras representativas de los experimentos BSH10, BSH40 y BSH100.

Cristal	EPD (cm ⁻²)	FWHM (seg. arc.)	Dirección de granos
BSH10	$\sim 10^6$	60-500	(110),(111),(221),(400), etc.
BSH40	$5 \times 10^5 - 10^5$	50-150	(110),(111),(221), etc.
BSH100	$10^4 - 5 \times 10^3$	40-90	(110),(111)

Tabla 5.4. Parámetros que determinan la calidad de las diferentes muestras. EPD – etch pit density, FWHM – ancho a mitad de altura de la curva de giro.

Comparando los diferentes valores, puede considerarse que la calidad de las muestras BSH100 es mejor que la de la muestra BSH10 y si bien las diferencias son menores con la muestra BSH40, también se constata una mejora. Esto indicaría que el proceso de sobrecalentamiento, que induce un cambio favorable en la estructura de granos, mejora además la calidad cristalina de la muestra, probablemente como consecuencia de la modificación de la estructura del fundido. Finalmente, en la Figura 5.32 se presenta la evolución del FWHM a lo largo de un cristal BSH100.

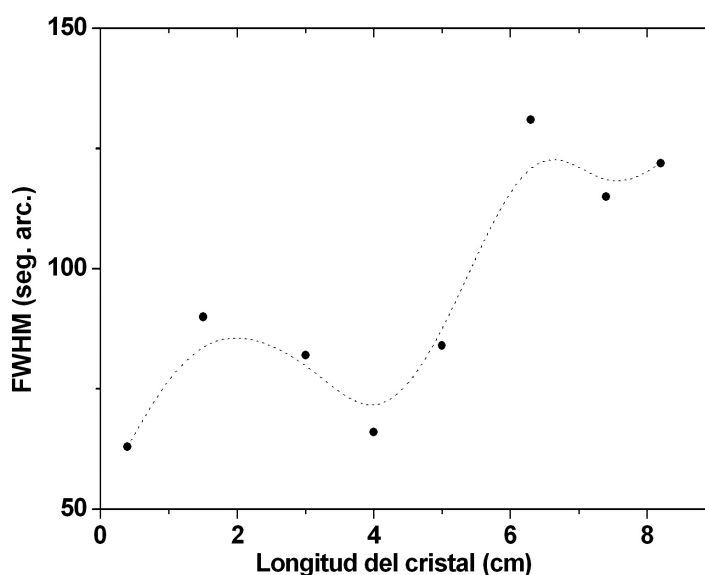


Figura 5.32. Evolución del FWHM a lo largo de un cristal preparado en uno de los experimentos BSH100.

El cristal presenta un FWHM uniforme en su parte central, tendiendo a aumentar hacia el final del mismo (valores de 120-130 seg. arc.). Este deterioro de la calidad cristalina puede asignarse a que la última parte del cristal crece alimentada por un fundido que disminuye en altura cuando avanza el crecimiento. La convección en

este caso suele determinar los procesos de transferencia de momento, introduciendo inestabilidades morfológicas y reduciendo la calidad de los cristales.

Por lo tanto, vemos que para el mejor de los casos, es decir los cristales BSH100 presentan un valor de FWHM en torno a 40 seg. arc. Si comparamos con los resultados existentes en la literatura, se han reportado valores de FWHM de entre 40-100 seg. arc. [32-35], es decir comparables con los obtenidos en el presente estudio, aunque puntualmente se han obtenido valores de entre 10-20 seg. arc. [32,33,36]. Podemos concluir por tanto, que los cristales preparados con un sobrecalentamiento previo al crecimiento de 100 K (BSH100), tienen una calidad cristalina comparable a los resultados promedio obtenidos en la literatura, y que dado su carácter monocristalino, la modificación del método de Bridgman propuesta en esta Tesis llamada BSH, mantiene la calidad de los cristales obtenidos mediante esta técnica, mejorando la estructura de granos de los mismos.

5.2.4. Evaluación de la concentración de precipitados de Te mediante espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados experimentales presentados anteriormente, indican la etapa de sobrecalentamiento introducido en el proceso Bridgman clásico, probablemente mejora la estructura de granos y la calidad de los cristales obtenidos. Dado que el objetivo fundamental de dicha etapa es intentar disminuir la concentración de precipitados en el CdTe, a continuación se estudia mediante el análisis de los espectros de transmisión en el infrarrojo la variación de este parámetro, con respecto al sobrecalentamiento del fundido de CdTe previo al crecimiento. El desarrollo experimental de la espectroscopía y la teoría involucrada se han presentado en el apartado 4.3.2.8 [37].

En general, cabe esperar que en el caso de constatarse una reducción en la concentración de precipitados de Te, este sea un factor determinante en la mejora de la calidad cristalina observada experimentalmente. En la Figura 5.33 se presenta el espectro de transmisión para dos muestras diferentes tomadas de cada experiencia en el rango de energías entre 0.1 a 0.8 eV. Se observa que la transmitancia varía entre 0.63 y 0.4 en dicho rango de energía (el valor máximo teórico es de 0.65), y es evidente que las muestras del experimento BSH100 presentan una mayor transmisión. Por otra parte, la transmisión de las muestras BSH10 y BSH40 varía considerablemente en este rango aunque en todos los casos es menor que para las muestras BSH100.

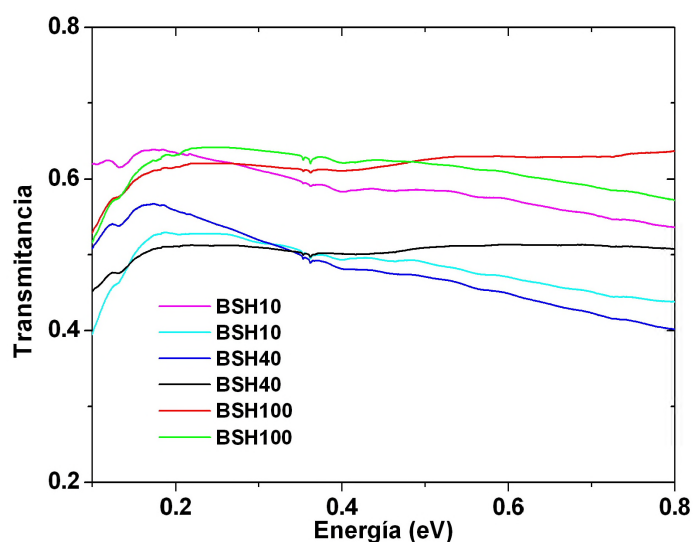


Figura 5.33. Espectros de transmisión en el infrarrojo para las muestras BSH10, BSH40 y BSH100.

Una vez obtenido el espectro de transmisión, podemos determinar el coeficiente de extinción (ε) del material en función de la energía (ver definición y determinación en la sección 4.3.2.8), el cual se presenta en la Figura 5.34. A partir de éstas gráficas extraemos el valor de ε a 0.124 eV y 0.57 eV y podemos estimar la concentración de huecos (p) y la densidad de precipitados de Te (N) respectivamente [39]. En la Tabla 5.5 se recogen todos estos valores.

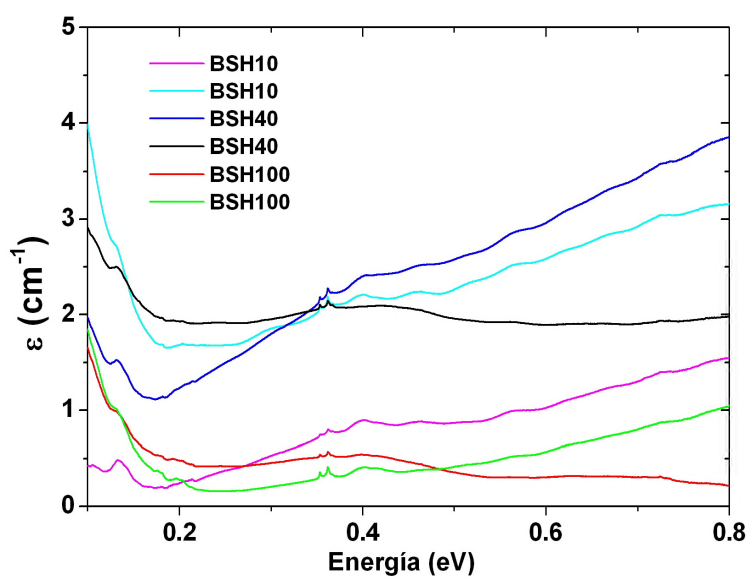


Figura 5.34. Coeficiente de extinción en función de la energía para las muestras BSH10, BSH40 y BSH100.

Muestra	ε (0.124 eV)	p (cm⁻³)	ε (0.57 eV)	N (cm⁻³)
BSH10	0.371	1.3×10^{15}	1.007	1.4×10^6
BSH10	2.824	9.7×10^{15}	2.536	3.6×10^6
BSH40	1.495	5×10^{15}	2.871	4.1×10^6
BSH40	2.495	8.6×10^{15}	1.924	2.8×10^6
BSH100	1.029	3.5×10^{15}	0.308	4.4×10^5
BSH100	1.070	3.7×10^{15}	0.527	7.5×10^5

Tabla 5.5. Resumen de los parámetros extraídos de la Figura 5.34.

La concentración de huecos (p) varía entre 10^{15} - 10^{16} át./cm³, y en principio no parece tener una correspondencia directa con la de precipitados de Te. Este último parámetro si muestra una clara correspondencia con el proceso de sobrecalentamiento empleado, constatándose que para todas las muestras analizadas de los experimentos BSH100 (10 muestras en total), N varía entre 4×10^5 - 1×10^6 cm⁻³. En el caso de las muestras BSH10 y BSH40, puede considerarse que la concentración de precipitados en ambos casos es aproximadamente igual, y que para las diferentes muestras caracterizadas (6 muestras para cada experimento) el valor de N varía entre 1×10^6 - 6×10^6 cm⁻³ aproximadamente. Para aclarar mejor este punto en la Figura 5.35 se presenta la concentración de precipitados N en función de la temperatura de sobrecalentamiento, donde N se calcula como el promedio de todas las muestras analizadas para cada experiencia.

Es evidente la reducción en la concentración de precipitados de Te para las muestras BSH100 detectada por esta técnica, por lo que es posible asegurar que el tratamiento de sobrecalentamiento es el responsable de dicha reducción. Desafortunadamente la literatura existente sobre el tema es escasa, pero los valores obtenidos para el experimento BSH100 son menores que los normalmente reportados en la literatura (10^6 - 5×10^7 cm⁻³) [19,38-40], que a la vez son comparables con los obtenidos en los experimentos BSH10 y BSH40.

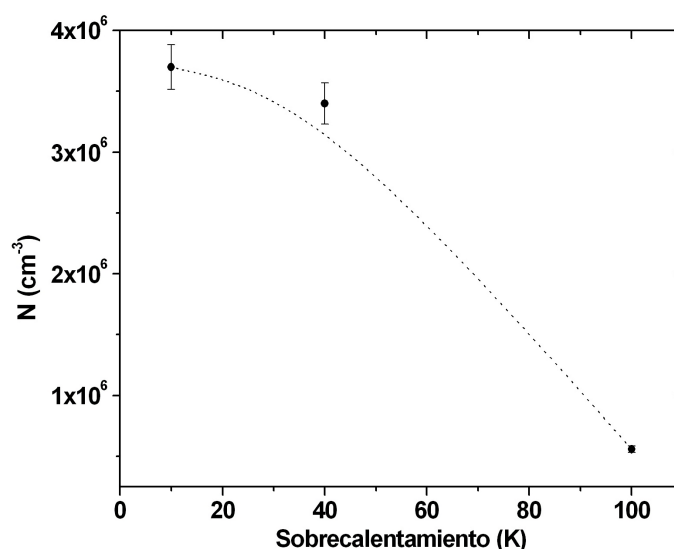


Figura 5.35. Concentración de precipitados de Te en función del sobrecalentamiento (la línea punteada es solo a efectos de ayuda visual).

La distribución de la concentración de precipitados a lo largo del cristal BSH100 (ver Figura 5.36), muestra un claro incremento hacia el final del mismo que se explica mediante el mecanismo de generación de los mismos, que es similar al mecanismo de segregación de una impureza [19], es decir sigue un proceso de segregación típico. Por el contrario la concentración de huecos es menor en el centro del cristal como puede claramente observarse, incrementándose hacia ambos extremos del cristal.

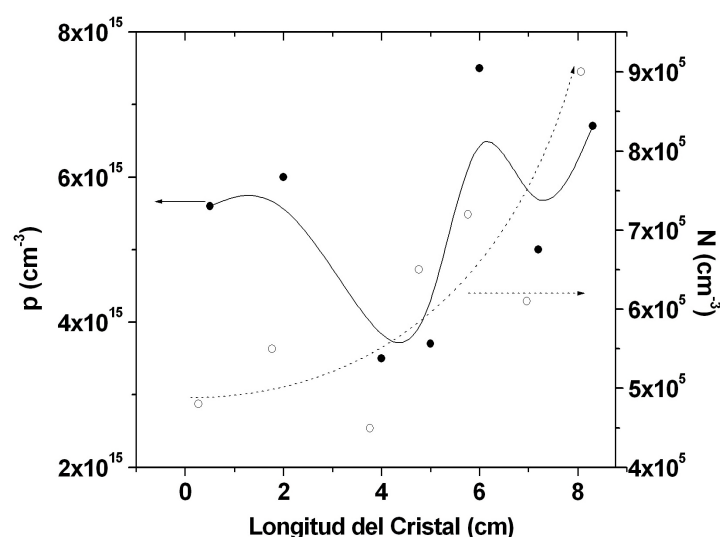


Figura 5.36. Distribución de precipitados y concentración de huecos a lo largo de un cristal BSH100.

Para determinar el efecto sobre las propiedades eléctricas en el material, de importancia clave en todas las aplicaciones del CdTe, se determina la resistividad a lo largo del cristal. En la Figura 5.37 se muestra la evolución de los valores de resistividad en función de la longitud del cristal. Este resultado está de acuerdo con lo observado en la Figura 5.36 donde se observa que la concentración de huecos es mínima en dicha zona central. El aumento de ambos, N y p explica la disminución de la resistividad que se observa hacia el final del lingote. De todas formas, los valores obtenidos de resistividad, tratándose de material sin dopar y sin control estricto de la estequiometría y las impurezas, son comparables a los valores más altos reportados en la literatura para CdTe [18,19].

Los comentarios a lo largo de esta sección conducen a pensar que el sobrecalentamiento de la muestra influye sobre ambos parámetros (N y p). Generalmente se ha observado que éstos se comportan en forma similar a lo largo del cristal, es decir tienen la misma distribución, explicándose que tal observación se debe a que están controlados por el mismo tipo de defecto: las vacantes de Cd [38]. Parte de las vacantes están ocupadas por impurezas, mayoritariamente produciendo centros aceptores. Estos centros (además de las vacantes no ocupadas que también tiene carácter aceptor) son la fuente de la conductividad tipo p . Por otra parte, la condensación de una considerable fracción de vacantes durante el proceso de enfriamiento podría ser una de las bases principales de formación de los precipitados de Te, ya que esto induce a la segregación de los agregados de este elemento hasta precipitar.

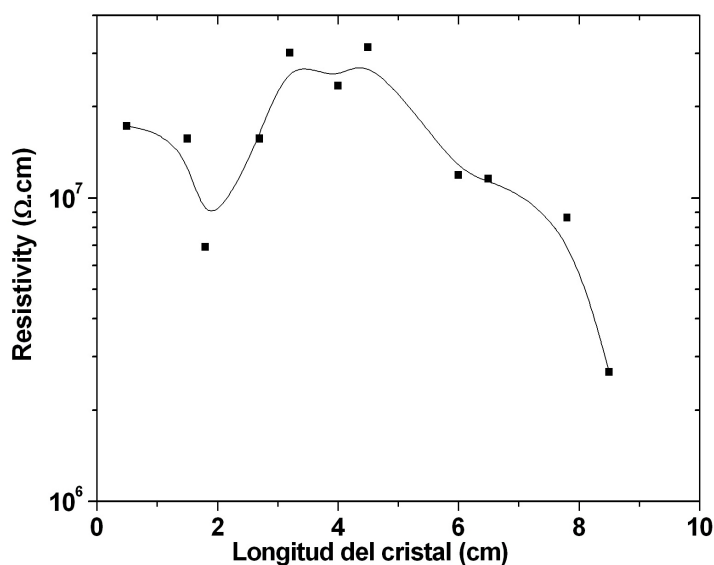


Figura 5.37. Distribución de la resistividad eléctrica a lo largo del cristal BSH100.

En nuestro caso, el sobrecalentamiento influye fundamentalmente en el centro del lingote disminuyendo drásticamente N y por lo tanto p. Al romper los agregados de Te, se dificulta la formación y condensación de vacantes de Cd, lo que reduce la concentración de aceptores en el material, y por supuesto dificulta la precipitación del Te. Todo esto lleva a la conclusión de que el proceso de sobrecalentamiento propuesto en la presente Tesis, es efectivo en reducir la concentración de precipitados de Te debido al efecto que tiene sobre la disociación de los agregados de dicho elemento, normalmente presentes en los fundidos con bajo sobrecalentamiento. Al mismo tiempo, reduce la concentración de vacantes de Cd y conduce a una mejora en la estructura de granos y la calidad cristalina del material, por la influencia sobre los fenómenos de nucleación y crecimiento.

5.3. Conclusiones

A partir de los resultados experimentales presentados anteriormente, se pueden extraer las siguientes conclusiones, para cada uno de las dos técnicas estudiadas:

CRECIMIENTO DE CRISTALES DE CdTe POR EL MÉTODO DE MARKOV CON PROTECCIÓN DE LA CÁMARA DE CRECIMIENTO

Se ha estudiado la influencia de la incorporación de un protector entre la cámara de crecimiento y el horno en los mecanismos de crecimiento y nucleación, así como también en la calidad de los cristales preparados. Se ha variado el material del protector (alúmina y grafito) y su espesor (2, 4 y 6 mm), y se ha observado como efecto más importante una drástica reducción en los gradientes térmicos, afectando los procesos de transferencia de momento y de masa en el sistema.

Mediante cálculos teóricos se demuestra que el adimensional λ/kT prácticamente no se ve afectado por la introducción de los diferentes protectores, lo que implica que los mecanismos de crecimiento no cambiarán en gran medida, procediendo mediante planos suaves como es de esperar para el crecimiento con un alto valor de éste parámetro ($\lambda/kT > 30$ en todos los casos estudiados). Sin embargo la energía libre de formación de los núcleos (G_v) si se ve fuertemente afectada por la reducción en el gradiente de temperatura. Esto puede conducir a anular el mecanismo bidimensional de nucleación, debiendo proceder mediante la formación de defectos. Experimentalmente no se obtienen indicios de la desaparición del mecanismo bidimensional de nucleación, por lo que se supone que en todo caso, ambos mecanismos compiten cuando los gradientes de temperatura en el sistema son muy bajos (cuando se utiliza grafito como protector de la cámara de crecimiento).

Otra de las consecuencias de la reducción del gradiente de temperatura, es la disminución de la velocidad de los gases en la cámara de crecimiento. Para el caso de los cristales preparados sin protector y con protector de alúmina, el flujo de masa desde la fuente de CdTe hasta el germen es controlado tanto por difusión como por convección del material, mientras que para el caso del protector de grafito todo indica que la difusión es el mecanismo que controla la transferencia de masa. El estudio de las inestabilidades morfológicas que aparecen durante el crecimiento apoya la hipótesis anterior. En los casos de crecimiento a mayor velocidad (sin protector y con protector de alúmina), la aparición de sobre-crecimientos en forma de conos y

pirámides, se explica por el incremento de área necesaria para mantener el alto flujo de material. Por lo tanto este tipo de inestabilidades morfológicas se asigna inequívocamente a crecimientos con altas velocidades de flujo de masa.

Por el contrario, cuando el cristal se prepara con bajos flujos de masa (protector de grafito), las inestabilidades morfológicas más comunes son las depresiones, que aparecen debido a una reducción local de la velocidad de crecimiento cuando la dirección del flujo coincide con un eje cristalográfico de bajo índice. Normalmente tales depresiones suelen asociarse a áreas con alto número de defectos tales como dislocaciones y maclas.

En cuanto a los mecanismos de crecimiento, se presentan evidencias que indican que el crecimiento bidimensional procede a partir de columnas que coalescen mediante una difusión lateral para formar granos del tamaño de centímetros cúbicos. Sin embargo esta hipótesis necesita ser confirmada con un estudio experimental más profundo.

Finalmente, la reducción del gradiente de temperaturas en la cámara de crecimiento, tiene un efecto benéfico sobre la calidad de las muestras determinada mediante el estudio de la densidad de etch pits y del ancho a mitad de altura de las curvas de giro. Esta mejora en la calidad puede ser atribuida, más que al efecto sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento, a la disminución de los gradientes de temperatura que implican exponer al cristal a menores tensiones térmicas y por lo tanto a la menor generación de dislocaciones. Por lo tanto, la obtención de cristales perfectos en fase vapor, implica la reducción conjunta de la velocidad de crecimiento con el gradiente de temperatura dentro de cierto rango crítico. Para velocidades mayores el crecimiento puede ser incontrolado generando alto número de imperfecciones tales como sobre-crecimientos, necesarios para mantener las altas velocidades de deposición. Para valores bajos de velocidad, se corre el riesgo de anular la nucleación bidimensional y por lo tanto anular el propio crecimiento. Además, la aparición de inestabilidades morfológicas asociadas a flujos de masa prácticamente estáticos (como las depresiones), deterioran la calidad del cristal.

A partir de los experimentos realizados, es posible estimar que una velocidad de crecimiento de aproximadamente 1 mm/día es la óptima para un gradiente en la cámara de crecimiento de 10 K/cm. Gradientes menores, conducen a velocidades menores con la introducción de todos los problemas que ya se han descrito. Gradientes mayores generalmente conducen a velocidades mayores de crecimiento, deteriorando también la calidad del material.

CRECIMIENTO DE CRISTALES DE CdTe POR EL MÉTODO DE BRIDGMAN CON SOBRECALENTAMIENTO PREVIO DEL FUNDIDO

Se ha desarrollado y estudiado una técnica muy simple mediante la cual minimizar la concentración de precipitados de Te en CdTe. Esta consiste en sobrecalentar el fundido previamente al crecimiento por la técnica Bridgman. Para evaluar y comprender el efecto positivo que tiene sobre el proceso, se han preparado cristales utilizando diferentes sobrecalentamientos: 10 K, 40 K y 100 K.

En primera instancia se ha demostrado que el proceso de sobrecalentamiento del fundido reduce el número de granos en el material resultante, vinculándolo con la prevención de la nucleación espuria por eliminación de los agregados de Te, fuente principal de éste fenómeno. Al mismo tiempo, se ha detectado una mejora en la estructura de subgranos (formada fundamentalmente por arreglos de dislocaciones), debido a la disminución de las tensiones mecánicas internas del cristal, por la posible disminución de la concentración de precipitados de Te.

Se ha postulado además, que el paso de sobrecalentamiento influye decisivamente en el proceso de nucleación, ya que para el material que ha sido sobrecalentado 100 K el fundido estaría formado básicamente por unidades monodimensionales (moléculas de CdTe y átomos libres de Cd y Te). Estas unidades básicas inducen al crecimiento altamente preferencial en planos de alta densidad de enlaces (es decir bajo índice de Miller), fundamentalmente los planos (110) y (111).

La suma de todos estos efectos conduce a una probable mejora en la calidad cristalina que ha sido cuantificada mediante la determinación de la densidad de etch pits y el ancho a mitad altura de las curvas de giro en difracción de rayos X.

Finalmente y más importante, utilizando espectroscopia de transmisión con transformada de Fourier, se han estudiado la evolución de los precipitados de Te y la concentración de especies aceptoras en el material. Se ha demostrado inequívocamente que el sobrecalentamiento conduce a una disminución en la concentración de precipitados de Te debido a todo lo explicado anteriormente, así como también a la mejora en las propiedades eléctricas del material (disminución de la concentración total de especies aceptoras y por lo tanto aumento de la resistividad eléctrica).

Todo esto se vincula claramente con la destrucción de los agregados de Te (anillos, cadenas, tetraedros, etc.) por el sobrecalentamiento del fundido, explicando todos los resultados experimentales obtenidos en cuanto a las propiedades estructurales, los mecanismos de nucleación y crecimiento, y la calidad de los cristales de CdTe.

Por lo tanto, la técnica propuesta, consistente en introducir un paso de sobrecalentamiento del fundido de CdTe previo al crecimiento, y luego un contacto inmediato del fundido con el germen a utilizar, se muestra como una técnica simple y por demás versátil para eliminar los precipitados de Te, unos de los defectos más importantes en este material. Además la técnica tiene la ventaja, que luego del alto sobrecalentamiento, la temperatura del fundido se disminuye a 10 K por encima de la de fusión, y el proceso de crecimiento transcurre como un proceso Bridgman clásico, evitando el tener que crecer con altos sobrecalentamientos del fundido lo que disminuye drásticamente la velocidad crítica de crecimiento, y por lo tanto evita la posibilidad de establecer condiciones morfológicamente inestables.

5.4. Bibliografía

1. A.W. Brinkman, J. Carles, Prog. Cryst. Growth and Charact. 37 (1998) 169.
2. M. Laasch, T. Kunz, C. Eiche, M. Fiederle, W. Joerger, G. Kloess, K. W. Benz, J. Crystal Growth 174 (1997) 696.
3. T. Kunz, M. Laasch, J. Meinhardt, K.W. Benz, J. Crystal Growth 184/185 (1998) 1005.
4. K. Graszka, M. Pawlowska, J. Crystal Growth 203 (1999) 371.
5. K. Graszka, R. Shwarz, M. Laasch, K.W. Benz, M. Pawlowska, J. Crystal Growth 151 (1995) 261.
6. C. M. Ruiz, E. Saucedo, L. Fornaro, V. Bermúdez, E. Diéguez, Cryst. Res. Technol. 39 (2004) 886.
7. R. Triboulet, J. Alloys and Compounds 371 (2004) 67.
8. "Crystal Growth", Brian R. Pamplin, Pergamon Press. Ltd., 1era Ed., 1975.
9. "Thermochemical properties of inorganic substances", O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann, Springer Berlin, 2^{da} Ed., Vol. 1, 1991.
10. K. Graszka, J. Crystal Growth 146 (1995) 65.
11. I. Hähnert, M. Mühlberg, H. Berger, Ch. Genzel, J. Crystal Growth 142 (1994) 310.
12. M. Inoue, I. Teramoto, S. Takayanagi, J. Appl. Phys. 33 (1962) 2578.
13. R.K. Bagai, G.L. Seth, W.N. Borle, J. Crystal Growth 91 (1988) 605.
14. Y. Ivanov, J. Crystal Growth 194 (1998) 309.
15. H.K. Sanghera, B.J. Cantwell, N.M. Aitken, A.W. Brinkman, J. Crystal Growth 237-239 (2002) 1711.
16. V.O. Ukrainets, G.A. Ilchuk, N.A. Ukrainets, Yu.V. Rud', V.I. Ivanov-Omskii, Tech. Phys. Lett. 25 (1999) 642.
17. W. Palosz, K. Graszka, K. Durose, D.P. Halliday, N.M. Boyall, M. Dudley, B. Raghathamachar, L. Cai, J. Crystal Growth 254 (2003) 316.
18. "Narrow gap cadmium-based compounds", P. Capper, Emis datareviews series nº 10, Inspec Pub., 1st Ed., England, 1994, Cap. B5.4. y B5.7.
19. P. Rudolph, Prog. Cryst. Growth and Charact. 29 (1994) 275.
20. M. Azoulay, S. Rotter, G. Gafni, R. Tenne, N. Roth, J. Crystal Growth 117 (1992) 276.
21. M. Bruder, H.J. Schwarz, R. Schmitt, H. Maier, M.O. Möller, J. Crystal Growth 101 (1990) 266.

22. S. Sen, W.H. Konkerl, S.J. Tighe, I.G. Bland, S.R. Sharma, R.E. Taylor, J. Crystal Growth 86 (1988) 11.
23. Y.C. Lu, J.J. Shian, R.S. Fiegelson, J. Crystal Growth 102 (1990) 807.
24. C.P. Khattak, F. Schmid, SPIE 1106 (1989) 47.
25. O. Oda, K. Hirata, K. Matsimoto, I. Isuboya, J. Cristal Growth 71 (1985) 273.
26. P. Rudolph, S. Kawasaki, S. Yamashita, S. Yamamoto, Y. Usuki, Y. Konagaya, S. Matada, T. Fukuda, J. Crystal Growth 161 (1996) 28.
27. M. Zha, T. Görög, A. Zappettini, F. Bissoli, L. Zanotti, C. Paorici, J. Crystal Growth 234 (2002) 184.
28. P. Rudolph, Cryst. Res. Technol. 40 (2005) 7.
29. T. E. Schlesinger, J. E. Toney, H. Yoon, E. Y. Lee, B. A. Brunett, L. Franko, R. B. James, Mat. Sci. Eng. R32 (2001) 103.
30. P. Rudolph, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, M. Naumann, M. Neubert, J. Cryst. Growth 265 (2004) 331.
31. "Orientation of single crystals by back-reflection Laue pattern simulation", C. Marin, E. Diéguez, Ed. World Scientific, 1999.
32. K.Y. Lay, D. Nichols, S. McDevitt, B.E. Dean, C.J. Johnson, J. Crystal Growth 86 (1988) 118.
33. J.C. Tranchart, B. Latorre, C. Foucher, Y. LaGouge, J. Crystal Growth 72 (1985) 468.
34. A.A. Khan, W.P. Allred, B. Dean, S. Hooper, J.E. Hawkey, C.J. Johnson, J. Electron. Mater. 15 (1986) 181.
35. P. Capper et al., Mater. Sci. Eng. B 16 (1992) 29.
36. S. Sen, W.H. Konkell, S.J. Tighe, L.G. Bland, S.R. Sharma, R.E. Taylor, J. Crystal Growth 86 (1988) 111.
37. U. Becker, P. Rudolph, R. Boyn, M. Wienecke, phys. stat. sol. a 120 (1990) 653.
38. A.W. Vere, V. Steward, C.A. Jones, D.J. Williams, N. Shaw, J. Crystal Growth 72 (1985) 97.
39. C.C.R. Watson, K. Durose, A.J. Banister, E. O'Keefe, S.K. Banis, Mater. Sci. Eng. B 16 (1993) 113.

CAPITULO 6

ESTUDIO DE LOS CRISTALES DE CdTe DOPADOS CON Bi

A continuación se recogen los resultados más sobresalientes del estudio del dopado de CdTe con Bismuto. Para la mayoría de las aplicaciones tecnológicas del CdTe se requiere material de muy alta resistividad eléctrica ($> 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$), alta fotosensibilidad (~ 1) y excelentes propiedades de transporte de cargas (alto producto $\mu \tau$). Como se describiera en el Capítulo 2, sección 2.1.2, la vía mas extendida para obtener CdTe semiaislante es mediante el dopado con donores, ya sean superficiales o profundos. Sin embargo hasta la fecha, no se ha conseguido reunir todas estas propiedades en un único material por razones que se explicaron en dicho Capítulo.

El descubrimiento durante la presente Tesis de las propiedades inusuales que le confería el Bi como dopante al CdTe, ha llevado a la necesidad de un estudio exhaustivo de este sistema. Para ello he han preparado cristales con concentraciones de Bi entre 10^{17} át./cm^3 hasta 10^{19} át./cm^3 , y se han estudiado sus propiedades estructurales (microscopia óptica, SEM, espectroscopia Raman, difracción en polvo de rayos X), ópticas (absorción óptica, fotoluminiscencia a bajas temperaturas), eléctricas (característica I-V, topografía de resistividad eléctrica), fotoconductoras (fotoconductividad, extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo, topografía de fotosensibilidad), de transporte de cargas (dependencia de la fotoconductividad con el campo eléctrico aplicado) y de estructura de defectos (Photo Induced Current Transient Spectroscopy PICTS y Thermoelectric Effect Spectroscopy TEES).

La exhaustiva caracterización que se ha llevado a cabo en las diferentes muestras ha tenido el objetivo fundamental de poder descifrar la estructura de defectos (niveles energéticos dentro del band-gap del material), para proponer un modelo de compensación eléctrica auto-consistente que explique no solo las propiedades eléctricas del material, sino además las propiedades fotoconductoras y de transporte de cargas. Para cumplir con este objetivo, se desarrollará en el presente Capítulo un

modelo atomístico que tenga en cuenta todas las propiedades de las muestras de CdTe:Bi. De esta forma además, se intenta contribuir a un campo tan importante como poco estudiado en CdTe que es la comprensión de los centros profundos en el material.

Para ello a lo largo de este Capítulo y en primera instancia, se ha estudiado el dopado de CdTe con cuatro metales pesados (Hg, Tl, Pb y Bi), en un rango de concentraciones entre 10^{17} át./cm³ a 10^{18} át./cm³, para realizar una primera selección. Una vez demostrado que los mejores resultados se obtienen con Bi, se ha procedido al estudio completo de dicho dopante, ampliando el rango de concentraciones como se explicó anteriormente.

Los cristales de CdTe se han caracterizado utilizando las diferentes técnicas descritas en el Capítulo 4. Todos los resultados científicos presentados en este Capítulo se han obtenido tanto en la Universidad Autónoma de Madrid (en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales y en el Servicio Interdepartamental de Investigación SIDI), como en dos estancias en el IMEM de la Università degli Studi de Parma, Italia, bajo la dirección del Dr. Andrea Zappettini, en una estancia en el Material Physic Institut de la Freiburg University de Friburgo, Alemania, bajo la dirección del Dr. Michael Fiederle y finalmente en el Mathematic and Physic Institut de la Charles University de Praga, República Checa, bajo la dirección del Prof.J. Franc.

6.1. Estudio del dopado de CdTe con metales pesados: Hg, Tl, Pb y Bi

Clásicamente el CdTe ha sido dopado con donores superficiales (Cl, In, Ga) [1-11 por ejemplo] y donores profundos (Ge, Sn, Pb, V) [8,9,12-18 por ejemplo], dependiendo de su aplicación última. En ningún caso se ha obtenido un material que, manteniendo unas excelentes propiedades de transporte de cargas ($\mu\tau \geq 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), asegure además que todo el lingote en volumen que se prepara (generalmente entre 2.5 cm a 10 cm de diámetro y entre 5 cm y 15 cm de largo) [19], sea semiaislante. Cuando se dopa con donores superficiales, se obtiene CdTe de alta resistividad y con adecuadas propiedades de transporte de cargas; sin embargo en este caso se requiere una compensación exacta para alcanzar el estado semiaislante, es decir $N_A = N_D$ (con una tolerancia de apenas 10^8 át./cm^3); unido al hecho del fenómeno de segregación de los dopantes, que tiene como consecuencia que una parte mínima del cristal cumple con dicho requisito ($\sim 20\%$), y el resto del material tiene una resistividad menor a la requerida [8,9]. En consecuencia y desde el punto de vista del rendimiento del material, el dopado con donores superficiales no es atractivo.

Por el contrario, cuando se utilizan donores profundos se obtiene CdTe semiaislante en un amplio rango de concentración del mismo, como se explicara y demostrara en el Capítulo 3, sección 3.3 [12,13]. Desafortunadamente, tales centros profundos actúan como centros de recombinación y deterioran las propiedades de transporte de cargas del material. Es más, se ha demostrado que la acumulación de carga en dichos centros profundos causa el colapso del campo eléctrico interno, reduciendo e incluso anulando la sensibilidad del material a la radiación debido a la polarización del mismo [20]. Por ello, a pesar de que a partir del dopado con donores profundos se obtienen cristales semiaislantes con un muy alto rendimiento (prácticamente el 100% del cristal resulta de alta resistividad), sus limitaciones como dispositivo (fundamentalmente en el campo de la espectrometría de radiación X y gamma) convierten dichos materiales en poco atractivos. Una posible solución propuesta para este problema, es reducir el espesor del detector a valores cercanos a los 100 μm , que ha mostrado ser el valor crítico de espesor para el CdTe en condiciones estándar de preparación y operación [20].

Sin embargo, trabajar con detectores de tan bajo espesor es tecnológicamente difícil y más aún, puede comprometer la completa absorción de la radiación X o gamma incidente. Debido a esto, introducir cualquier elemento que incremente dicha absorción es interesante desde el punto de vista práctico, y sin ningún tipo de dudas los metales pesados pueden ser quienes mayoritariamente contribuyan en este sentido.

De los cuatro metales pesados propuestos (Hg, Tl, Pb y Bi), sólo existen referencias sobre resultados experimentales concernientes al dopado de CdTe con Hg [21] y Pb [14,17,18]. En la Tabla 6.1 se presenta, un resumen de algunas propiedades de estos materiales extraídas de la literatura.

Propiedad	Dopante			
	Hg	Tl	Pb	Bi
Carácter	Iso-electrónico del Cd	---	Anfótero	---
Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	---	---	$10^7\text{-}10^9$	---
Niveles	Ninguno	---	0.4 eV (donor)	---
Conductividad	p	---	p	---
Ref.	[21]		[14,17,18]	

Tabla 6.1. Algunas propiedades de los cristales CdTe:M (con M – Hg, Tl, Pb ó Bi).

Es evidente que solo existe información concerniente al dopado con Hg y Pb. Es más, en el caso del Hg, sólo existen datos en cuanto a su difusión en CdTe mediante tratamientos térmicos de cristales sumergidos en el metal líquido, donde se sugiere que el efecto del Hg es ocupar las vacantes de Cd (por ser iso-electrónico de este elemento), reduciendo la concentración de las mismas [21]. Precisamente por tener la misma configuración electrónica externa, este dopante no debería introducir ningún nivel en el band-gap.

Por el contrario existen algunos estudios sobre el dopado de CdTe con Pb [14,17,18]. La propiedad más importante del dopante es su carácter anfótero que parece depender de la concentración en la que se utilice [18]. Desafortunadamente, debido a que introduce un nivel donador muy profundo ($E_v+0.4$ eV), la resistividad del material suele estar en el entorno de $10^7\text{-}10^8 \Omega\cdot\text{cm}$, muy alcanzando puntualmente valores de $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$.

En el caso del Tl y Bi, no existen resultados experimentales sobre las propiedades ópticas y eléctricas del CdTe dopado con dichos elementos. Dado que el Tl pertenece a la misma familia que el Ga y el In, es de esperar que dicho elemento se comporte como un donador superficial y debido a que es el componente más pesado de la familia, el nivel que debería introducir sería más profundo que el introducido por Ga e In. Por otra parte, si nos atenemos al mismo razonamiento, el Bi debería comportarse como un aceptor profundo (ocupando posiciones de Te en la red de

CdTe), por comparación con los resultados existentes en cuanto al dopado de CdTe con los elementos de su familia: N, P, As y Sb [22-24]. Además, se ha determinado teóricamente que el nivel aceptor que introduciría el Bi en caso de ocupar posiciones de Te ($\text{Bi}_{\text{Te}}^{0/-}$) tendría una energía de activación de 0.30 eV aproximadamente (25,26). En tal caso el Bi por introducir un nivel aceptor, deterioraría las propiedades eléctricas del CdTe y no sería una opción viable para obtener material de alta resistividad eléctrica.

Sin embargo, debido a la falta de resultados experimentales que avalen todo lo anteriormente expuesto, en particular para el dopado con Hg, Tl y Bi, se ha realizado un primer estudio preliminar sobre cristales dopados con los cuatro metales pesados, preparados por la técnica de Bridgman, con el objetivo de seleccionar el dopante mediante el cual se obtenga valores más altos de resistividad. Las diferentes muestras se han sometido a una caracterización composicional, óptica (fotoluminiscencia) y eléctrica (resistividad) a modo de evaluar su potencialidad.

6.1.1. Consideraciones estructurales y distribución de los dopantes a lo largo del lingote

En la Figura 6.1 se puede observar un cristal típico obtenido por el método de Bridgman clásico, en este caso en particular dopado con Tl.



Figura 6.1. Cristal de CdTe dopado con Tl.

En primera instancia se realiza un estudio de la calidad de los diferentes cristales, mediante la determinación de la densidad de etch pits y del ancho a mitad de altura de las curvas de giro en difracción de rayos X. En todos los casos se obtiene un valor de densidad de etch pits entre 10^4 - $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ y un ancho a mitad de altura de la

curva de giro de entre 60-90 seg. arc., indicando que las muestras tienen una buena calidad cristalina, y que son uniformes entre sí. De esta forma, cualquier diferencia en sus propiedades ópticas y eléctricas difícilmente pueda atribuirse a variaciones en la calidad de las mismas.

En la Figura 6.2 se presenta la distribución de los cuatro dopantes a lo largo de un lingote cuya concentración inicial de cada elemento se indica al pie de la propia Figura. Además en la Tabla 6.2 se recogen las concentraciones de las impurezas mayoritarias a modo de comparación.

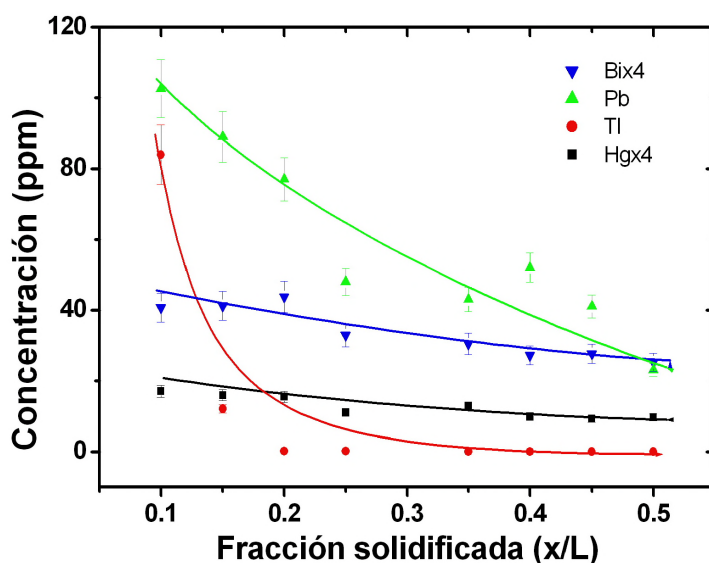


Figura 6.2. Distribución de los cuatro dopantes a lo largo de un lingote. Las concentraciones iniciales C_0 son: 11 ppm para el Bi, 20 ppm para el Pb, 15 ppm para el Tl y 4 ppm para el Hg.

Dopante	Concentración de impurezas (ppm)									
	Na	Cu	Mg	Al	K	Ca	Zn	Ga	As	Se
Hg	4	0.5	ND	0.3	0.2	ND	0.1	0.08	ND	ND
Tl	6.5	0.3	0.9	0.2	0.3	0.5	0.05	ND	0.02	0.03
Pb	10	0.8	ND	0.05	ND	ND	0.3	0.1	0.04	ND
Bi	3.2	0.8	ND	0.1	0.2	ND	ND	0.2	0.25	0.6

Tabla 6.2. Resumen de algunas impurezas detectadas por ICP-MS en las distintas muestras dopadas con metales pesados (ND: no detectado).

En todos los casos, la concentración del dopante es mayor al principio del cristal disminuyendo considerablemente hacia el final del mismo (ver Figura 6.2). Esta

peculiar distribución puede deberse a la alta densidad de los metales pesados, que tiende a acumularlos hacia el principio del lingote. Este efecto es especialmente pronunciado en el caso del Tl, donde la mayor parte del dopante se encuentra en las primeras zonas del material, y el resto del cristal presenta una concentración muy baja de este elemento, incluso nula. Esto implica que la incorporación del Tl en CdTe puede resultar una tarea muy difícil. En el caso del Pb, si bien la disminución es menos pronunciada es evidente la acumulación del mismo en las primeras partes del material cristalizado.

Por el contrario, en la propia Figura 6.2 puede verse como la evolución de la concentración tanto de Hg como de Bi es menos pronunciada y en ambos casos aplicando el modelo de Pfann de distribución normal de impurezas [27], es posible estimar un coeficiente de segregación (K) para ambos dopantes. Se obtienen valores de $K = 1.4 \pm 0.1$ para el Hg y de $k = 1.6 \pm 0.1$ para el Bi, comparables con los obtenidos para el caso de la segregación del Zn cuyo comportamiento es similar al observado para estos dopantes [28,29]. Por otra parte, que el coeficiente de segregación del Hg esté más próximo a 1 implica que este dopante se acerca más al caso ideal, es decir se distribuye más uniformemente en CdTe. Este resultado no es sorprendente dada la naturaleza química del Hg ya que pertenece a la misma familia que el Cd.

En cuanto a las impurezas presentes en los distintos materiales, tanto la composición como la concentración de las mismas es similar en todos los casos (ver Tabla 6.2). Como cabía esperar, el Na es la impureza presente en mayor concentración, detectándose además Cu, Al y Zn. En particular tanto el Na, Cu y Zn es de esperar que contribuyan a la conductividad tipo p de los distintos materiales, deteriorando su resistividad.

6.1.2. Fotoluminiscencia a bajas temperaturas

Los espectros de fotoluminiscencia (PL) representativos de cristales dopados con los cuatro metales pesados, tomados a 12 K, se presentan en las Figuras 6.3. En este punto no se realizará una descripción exhaustiva de estos espectros dado que este estudio se llevará a cabo para los cristales de CdTe:Bi, en los apartados siguientes y simplemente se hará un comentario de los detalles más sobresalientes de cada espectro.

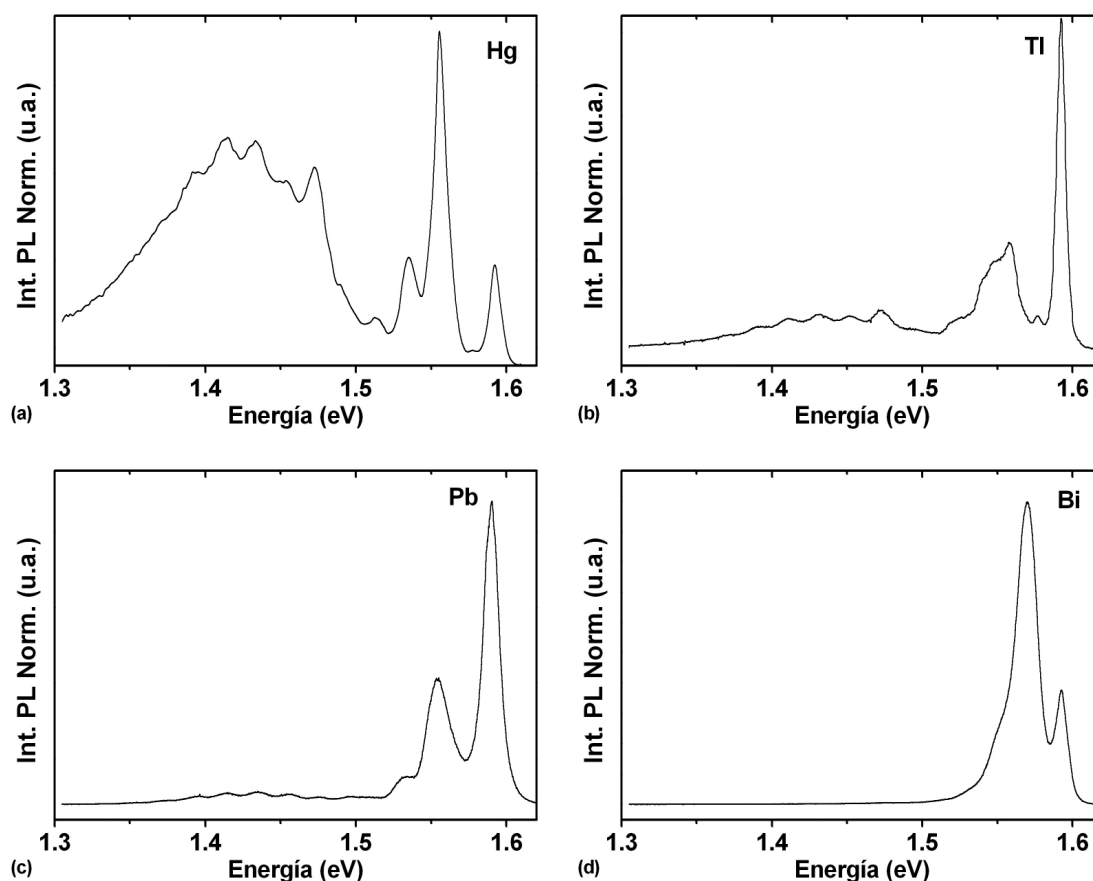


Figura 6.3. Espectros de PL de distintos cristales de CdTe dopados con: a. Hg, b. Tl, c. Pb y d. Bi, tomados a 12 K.

A rasgos generales los cuatro espectros constan de tres zonas bien diferenciadas, la primera (Región A) a mayores energías dominada por una emisión del tipo D^0-X (recombinación de excitones mediada por donores superficiales), la segunda (Región B) a aproximadamente 1.55-1.57 eV y que es posible corresponda a una transición tipo DAP (recombinación entre centros donores y aceptores), y finalmente la banda 1.4 eV (Región C). A continuación se recogen los comentarios

más notables sobre las tres regiones, además de los resultados obtenidos a partir del estudio con la temperatura de los cuatro espectros.

Región A – Para ayudarnos a analizar los espectros, en la Tabla 6.3 se recogen las emisiones presenes en cada uno de ellos. Si nos centramos en la emisión denominada como (D^0 -X), mediante el dopado con Hg, Tl y Bi queda claro que se introduce un nivel donor superficial. Para el Pb esto último no es tan claro y quedan dudas sobre si este dopante introduce un nivel superficial donor.

Del Hg no se espera que introduzca niveles en el band-gap así que difícilmente podemos asociar esta emisión a un defecto debido al dopado con este elemento. En cuanto al Tl y Bi, podríamos pensar que las emisiones (D^0 -X) se deben a algún defecto relacionado con dichos elementos, pero por supuesto debido a la escasez de datos hasta el momento, esta asignación es totalmente tentativa. En particular, emisiones debidas a donores superficiales como el Cl, Ga, In, Al y F, han sido reportadas a aproximadamente 1.593 [31], lo que evidencia la imposibilidad de una asignación inequívoca. El espectro del Pb deja dudas si dicha emisión es una recombinación mediada por un nivel donor o aceptor.

Parámetro	Dopante			
	Hg	Tl	Pb	Bi
D^0 -X (eV)	1.59199	1.59200	1.59037	1.59252
DAP (eV)	1.55506	1.55763	1.55416	1.57007
Y (eV)	1.47344	1.4739	1.4773	1.4725
dE _Y (meV)	20.3	22.6	19.6	21.0
S _Y	0.28	0.24	0.46	0.14
E _{Z0} (eV)	1.4575	1.4521	1.4536	1.4545
dE _{Z0} (meV)	22.5	20.7	20.1	22.2
S _{Z0}	2.23	1.77	1.86	1.52
R ²	0.994	0.995	0.980	0.976

Tabla 6.3. Resumen de los parámetros más importantes extraídos de la Figura 6.4.

Región B – En esta región se observa en todos los casos una banda ancha compuesta, que hemos llamado DAP, como se aprecia en las Figuras 6.3 y se recoge en la Tabla 6.3. Comparando la posición en energía de la emisión DAP para Hg, Pb y

TI, dado que prácticamente coinciden podrían tener un origen similar. Por el contrario para el Bi la emisión DAP se desplaza significativamente hacia energías mayores, es más en varias muestras ni siquiera se detecta. En realidad esta banda probablemente tiene un origen complejo, y estaría formada por la superposición de una transición tipo donor-aceptor junto con la recombinación de un electrón en un nivel aceptor superficial [32]. En ambos casos el aceptor se piensa que está relacionado con las vacantes de Cd. De las Figuras 6.3 se desprende que esta emisión domina el espectro en el caso del dopado con Hg, mientras que para los cristales dopados con Pb y TI las emisiones (D^0-X) o (A^0-X) son las dominantes. Dada la ausencia (al menos bajo el límite de detección de nuestro equipo), de las transiciones tipo (A^0-X) para el dopado con Hg y Bi, podemos establecer que probablemente la recombinación mediada por niveles aceptores se produce mayoritariamente mediante este defecto a 1.55-1.57 eV, indicando en ambos casos la compensación entre defectos aceptores y donores es la correcta.

Región C – En esta region encontramos la llamada banda a 1.4 eV y para mayor claridad, la Figura 6.4 muestra en detalle la región del espectro comprendida entre 1.35-1.50 eV. La banda 1.4 eV ha sido ajustada a la ecuación de Huang-Rhys [30] suponiendo dos centros (ver Capítulo 4, sección 4.3.2.9), presentándose todos los parámetros obtenidos del ajuste para ambos centros y para cada metal pesado en la Tabla 6.3. Se incluye además la energía de enlace del hueco a la parte aceptora de cada defecto (E_B), determinada según la ecuación 6.1, donde todos los parámetros ya han sido previamente definidos en la sección 4.3.2.9:

$$E_{Z0} = E_g - E_B - E_D \quad \text{Ec. 6.1}$$

Cabe destacar como la intensidad de esta banda disminuye monótonamente desde el Hg hasta el Bi, siendo para este último muy poco intensa (ver Figuras 6.3). Se obtiene un excelente ajuste utilizando dos centros, y en todos los casos parece estar formada por una emisión a 1.47 eV (banda Y) originada a partir de la recombinación en defectos estructurales [33], superpuesta a una banda más ancha con la típica estructura de emisión principal debida a un complejo entre las vacantes de Cd y un defecto donador, más sus réplicas fonónicas. A este tipo de defecto se le llama generalmente banda A. Como se comentara anteriormente, ajustando esta zona del espectro a la ecuación de Huang-Rhys para dos centros, obtenemos los parámetros típicos de dicho ajuste, principalmente el parámetro de Huang-Rhys: S.

Este parámetro está relacionado con la naturaleza química del donador que forma la banda A, y representa el promedio de fonones que se propagan en la red [34].

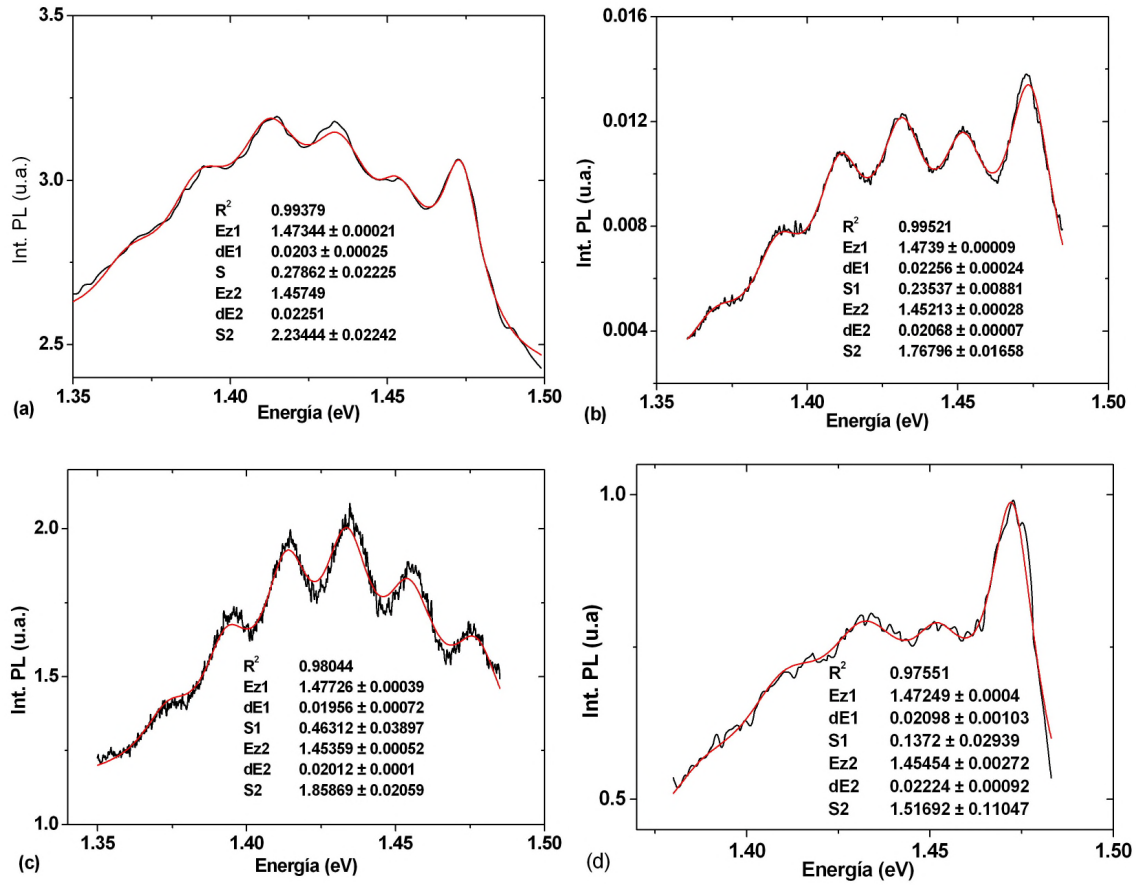


Figura 6.4. Banda 1.4 eV del espectro de PL para cristales representativos dopados con Hg (a), TI (b), Pb (c) y Bi (d).

Para el dopado con TI, Pb y Bi, el valor de S es similar al de varias impurezas como Ga, In y Cu [34 y apéndice 5], por lo que podría estar originada a partir de alguna de estas impurezas. Por el contrario el valor es alto para el cristal dopado con Hg [34], y el origen de esta observación no es claro. Probablemente esté relacionado con la baja distorsión que el Hg introduce en CdTe debido a que pertenece al mismo grupo que el Cd. En resumen, si bien se observa una importante disminución de la intensidad en la banda 1.4 eV desde el Hg hasta el Bi, la estructura de la misma y los parámetros obtenidos mediante el ajuste a la ecuación de Huang-Rhys, indican que probablemente en todos los casos sean las impurezas presentes en el material las responsables de esta emisión. Los cambios podrían asignarse al desplazamiento de las impurezas de sus sitios en la red, debido a la incorporación de los dopantes más que a un efecto directo de los metales pesados. Por lo tanto, podemos suponer que al

contrario que los donores superficiales como Ga, In y Cu [34], los metales pesados no forman centros A (complejos con las vacantes de Cd), que emitan en esta región del espectro.

Estudio con T – Todos estos espectros fueron además estudiados en función de la temperatura, variando la misma entre 12 K hasta 80 K, y los parámetros extraídos de dicho estudio, es decir la energía de activación de todas las emisiones (E_a) y el desplazamiento de la energía en función de la temperatura (dE/dT) se recogen en la Tabla 6.4 y 6.5 respectivamente, siguiendo la metodología de las Ref. [32-34].

Emisión	E_a (meV)			
	Hg	Tl	Pb	Bi
D⁰-X	12±1	10±1	12±3	20±7
(DAP)	37±3	41±2	33±3	25±5
Y	16±3	18±3	20±4	21±8
Z0	2.7±1.5	1.9±0.4	3.1±0.8	2.3±0.7

Tabla 6.4. Energía de activación de las emisiones más importantes en los espectros de fotoluminiscencia para los cuatro dopantes estudiados (12-80 K).

Emisión	$(dE/dT) \times 10^{-4}$ (eV/K)			
	Hg	Tl	Pb	Bi
D⁰-X	-2.8±0.2	-2.6±0.3	-2.7±0.2	-2.7±0.1
(DAP)	0.5±0.3	1.3±0.3	1.2±0.3	1.7±0.5
Y	-1.9±0.4	-1.4±0.1	-1.6±0.2	-1.2±0.2
Z0	-2.8±0.1	-2.4±0.4	-2.5±0.3	-3.0±0.2

Tabla 6.5. Dependencia de la posición en energía de las diferentes emisiones en función de la temperatura (dE/dT), para los cuatro dopantes estudiados (12-80 K).

Comparando los valores de E_a y dE/dT de las Tablas anteriores, vemos que la emisión (D⁰-X) en el caso del dopado con Bi seguramente tiene un origen diferente que para los otros tres dopantes, lo que sugiere que el Bi podría estar introduciendo un nivel donador superficial, mientras que para Hg, Tl y Pb, no queda claro si dicho nivel es debido al dopante o a alguna impureza presente en el material. Además, la emisión

llamada DAP también parece tener un origen completamente diferente en el caso del Bi, y en conclusión sugiriéndolo como el más interesante de los cuatro dopantes en cuanto sus propiedades fotoluminiscentes.

6.1.3. Características I-V: determinación de la resistividad eléctrica

Finalmente, para establecer el efecto de los cuatro dopantes en las propiedades eléctricas del CdTe, en la Tabla 6.6 se presenta la resistividad promedio para muestras representativas de cada metal pesado, obtenidas a partir de las curvas I-V correspondientes como se explicara en la sección 4.3.3.1. Es evidente que para todos los casos se obtiene una resistividad mayor que para el CdTe sin dopar, indicando que existe compensación eléctrica. En particular, la resistividad más alta se obtiene para el CdTe:Hg y el CdTe:Bi, ambos comparables con la resistividad típica de los cristales dopados con otros elementos donores como Ge, Cl e In [8,9,12,13]. El resultado obtenido para CdTe:Pb es comparable con lo reportado para dicho elemento [14,17,18], mientras que en el caso del Tl la resistividad es la más baja de los cuatro dopantes estudiados. A continuación se recoge un breve comentario final sobre cada dopante.

Dopante	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
Sin dopar	10^6
Hg	$0.5\text{-}2\times 10^9$
Tl	$0.3\text{-}5\times 10^8$
Pb	$2\text{-}7.5\times 10^8$
Bi	$2\text{-}5\times 10^9$

Tabla 6.6. Resistividad de los cristales de CdTe dopado con los diferentes metales pesados.

Mercurio (Hg) – Para el dopado con Hg si bien la resistividad es alta, dada la alta intensidad de la banda a 1.4 eV en el espectro de fotoluminiscencia de la Figura 6.3a, es evidente que las vacantes de Cd siguen presentes en el material. Por otra parte, técnicamente el dopante es difícil de manejar dado la dificultad para pesarlo, y además tiene una muy alta toxicidad (ver Apéndice 4).

Talio (Tl) – Con el Tl, la resistividad es la más baja para los cuatro dopantes y presenta muy poca uniformidad, para las diferentes muestras estudiadas en correlación con la distribución del dopante. Esto correlaciona con la distribución del Tl en CdTe, la cual también es muy poco uniforme como pudo apreciarse en la Figura 6.2. Además el metal pesado resulta el más tóxico de los cuatro, y por lo tanto el más difícil de manejar (ver en el Apéndice 4 las fichas de seguridad de los metales pesados).

Plomo (Pb) – Los resultados para el CdTe:Pb son muy similares a lo reportado en la literatura [14,17,18] y si bien presenta interesantes propiedades eléctricas, ha mostrado no ser competencia con respecto al Ge y al Sn.

Bismuto(Bi) – En consecuencia de los resultados expuestos anteriormente, queda claro que los cristales de CdTe dopados con Bi parecen tener los parámetros más interesantes en cuanto a la obtención de CdTe con alta resistividad eléctrica y buenas propiedades de transporte de carga. Este metal pesado parece introducir un nivel superficial donador como se observara por fotoluminiscencia (a confirmar), que explicaría en parte la muy alta resistividad eléctrica. La muy baja intensidad de la banda 1.4 eV implica una excelente compensación de las vacantes de Cd, que es el defecto mayoritario en CdTe sin dopar, y el que deteriora las propiedades eléctricas del mismo. Además la distribución del Bi en CdTe tiene una buena uniformidad a lo largo del eje de crecimiento, que correlaciona con la uniformidad de la resistividad en el material.

6.1.4. Conclusiones

Por lo tanto, teniendo en cuenta las propiedades composicionales, ópticas y eléctricas de los cristales dopados con los cuatro metales pesados, se selecciona al Bi como el más interesante para ser estudiado. En los siguientes apartados se realiza un estudio exhaustivo del sistema CdTe:Bi variando la concentración del dopante en un rango comprendido entre 10^{17} - 10^{19} át./cm³, para comprender su efecto en la estructura de bandas del CdTe, y en sus propiedades ópticas, eléctricas, fotoeléctricas y de transporte de cargas.

6.2. Estudio del dopado de CdTe con Bi

En vista de las propiedades preliminares obtenidas para este sistema en la discusión de la sección 6.1, en los siguientes apartados se estudian sus propiedades fundamentales. En particular se enfoca el estudio a comprender la estructura de defectos relacionada con el dopante y su efecto sobre las propiedades eléctricas, ópticas y de transporte de cargas. Por último se propondrá un modelo de compensación eléctrica que explique las propiedades del material, basándonos en todas las caracterizaciones presentadas en el Capítulo 4.

6.2.1. Caracterización estructural y calidad cristalina del CdTe:Bi

En los siguientes apartados se enfoca la caracterización de CdTe dopado con Bi en un estudio morfológico básico, para entender el efecto en las distintas propiedades estructurales del semiconductor. En particular se investiga acerca del efecto de la introducción del metal pesado en la estructura de granos, en la formación de dislocaciones y su influencia en la calidad cristalina, en la formación de precipitados e inclusiones y en la distorsión de la red del CdTe.

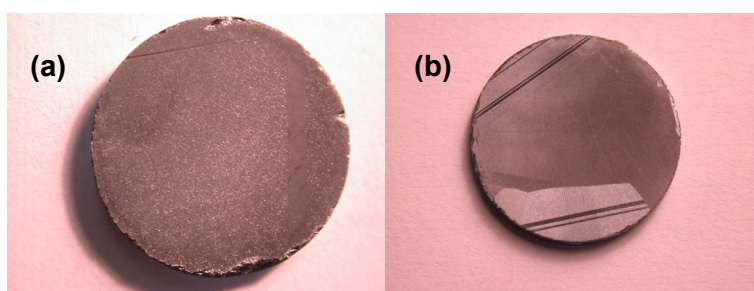
6.2.1.1. Estructura de granos, figuras de ataque, evaluación de la calidad cristalina y formación de precipitados

Como se ha presentado en el Capítulo 3, apartado 3.2.2.3, el incremento de la concentración de un dopante con las características del Bi, debe ir acompañado necesariamente de una disminución en la velocidad de crecimiento para evitar la formación de inestabilidades morfológicas en la interfase sólido-líquido durante el proceso de crecimiento. Es más, en dicho apartado se ha demostrado que para las características de nuestro sistema de crecimiento (un gradiente en el fundido de 5 K/cm aproximadamente), al pasar de una concentración de 10^{17} át./cm³ a 10^{19} át./cm³ de Bi, la velocidad crítica se reduce de 2 mm/h a 0.05 mm/h respectivamente (ver Figura 3.14). En nuestro caso, todos los crecimientos fueron realizados a una velocidad de 0.4 mm/h, es decir a velocidades bastante menores que la crítica para las más concentraciones de Bi cercanas a 10^{17} át./cm³ y a velocidades mayores que la crítica para las concentraciones más altas del metal pesado (10^{19} át./cm³). Por lo tanto para los cristales con mayor concentración de Bi, podríamos enfrentarnos a la

generación de inestabilidades morfológicas que deterioren la calidad cristalina, por lo que se estudiarán los parámetros que la definen.

A. Estructura de granos, figuras de ataque y calidad cristalina

En las Figuras 6.5 se presentan dos obleas con concentraciones diferentes de Bi, donde queda claro que dicho parámetro influye sobre la estructura de granos. Al incrementarse la concentración del dopante se incrementan tanto el número de granos en cada oblea como el de maclas.

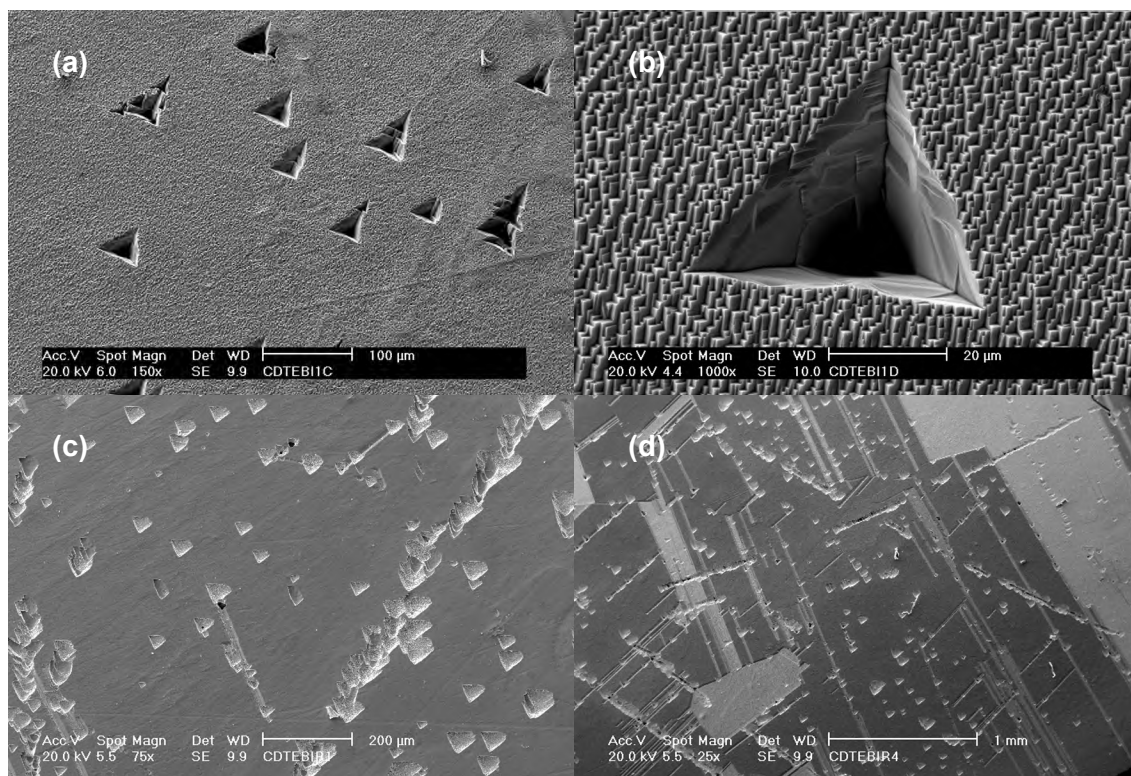


Figuras 6.5. Estructura de granos de cristales dopados con Bi: a. 2×10^{17} át./cm³ y b. 5×10^{18} át./cm³.

Siguiendo el mismo procedimiento que en el capítulo anterior, se estima la calidad cristalina de las muestras mediante la determinación de la densidad de etch-pits y el ancho a mitad de altura de las curvas de giro de rayos X. Un estudio de la densidad de etch-pits se muestra en las Figuras 6.6. Mediante estas imágenes es posible determinar una densidad promedio, la cual se realizó utilizando cinco muestras de diferentes posiciones del cristal.

Obsérvese que si bien para el CdTe con baja concentración de Bi las figuras de ataque están perfectamente alineadas, no llegan a formar líneas definidas de dislocación (Figura 6.6a). El detalle de un etch pit mostrado en la Figura 6.6b indica que probablemente la dirección de la superficie atacada sea la (111) [35]. Por otra parte, el incremento de la densidad de etch-pits cuando se incrementa la concentración del dopante es evidente a partir de las Figuras 6.6c y 6.6d. No solo aumenta la densidad de defectos, sino que se observa claramente la formación de líneas de dislocación que pueden llegar a estar ordenadas en forma poligonal (Figura 6.6d). Esto concuerda con lo que se predijo mediante la teoría, ya que en este caso estaríamos frente a un crecimiento morfológicamente inestable según nuestros cálculos, dada la alta concentración del dopante (Figura 3.14). Estas inestabilidades

morfológicas son las causantes de la desorientación de los núcleos durante el crecimiento, que conducen al incremento en la generación de granos y maclas, como es evidente a partir de las Figuras 6.5 y 6.6d [19].



Figuras 6.6. Figuras de ataque reveladas en un cristal dopado con Bi en concentraciones de 2×10^{17} át./cm³ (a y b) y 5×10^{18} át./cm³ (c y d).

La densidad de etch pits, que en principio podemos suponer proporcional a la densidad de dislocaciones, se incrementa desde $1\text{-}5 \times 10^4$ cm⁻² hasta $10^5\text{-}10^6$ cm⁻², para concentraciones de Bi de 2×10^{17} át./cm³ y 5×10^{18} át./cm³ respectivamente, dependiendo de la zona del cristal, dato que se calcula a partir de las Figuras 6.6a y 6.6c respectivamente. Un efecto similar se observa cuando se evalúa la calidad cristalina, mediante el ancho a mitad de altura (FWHM) de las curvas de giro de difracción de rayos X. Valores de entre 50-75 seg. arc. son obtenidos normalmente para los cristales con menor concentración de Bi, mientras que para los cristales con mayor concentración de Bi (en particular mayor a 10^{18} át./cm³), se obtienen valores desde 70 seg. arc., hasta 150-200 seg. arc., implicando que no solo se deteriora la calidad de los cristales sino además su uniformidad. El estudio anterior implica que, cuando analicemos las demás propiedades de estos cristales, debemos tener en cuenta el efecto que sobre éstas puede tener la variación de las propiedades

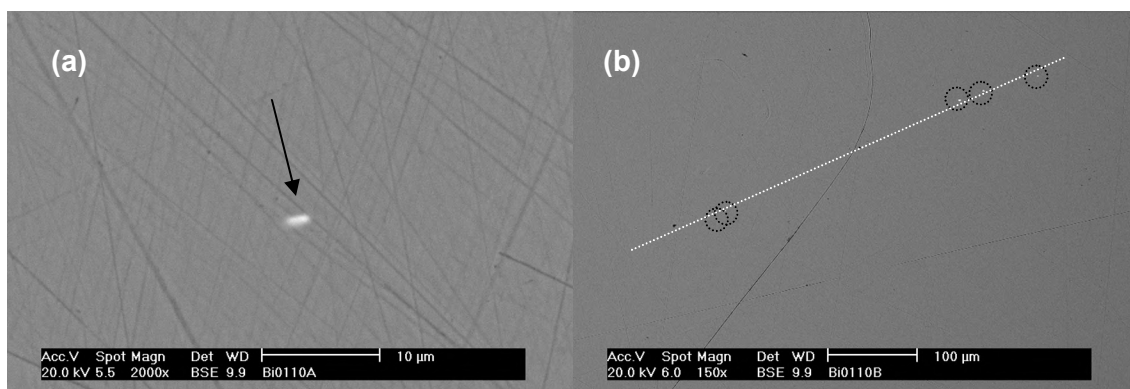
estructurales del CdTe:Bi, en particular el deterioro de la calidad cristalina con el incremento de la concentración del dopante.

B. Formación de precipitados

Finalmente para intentar detectar precipitados y/o segundas fases formadas por la segregación del dopante, se lleva a cabo un estudio mediante microscopia electrónica de barrido y EDX de obleas que no han sido atacadas químicamente. Lo primero destacable es que para concentraciones de Bi menores a 1×10^{18} át./cm³ no se detectan, al menos mediante esta técnica y en ninguna de las muestras estudiadas, ningún tipo de precipitados. Esto indica que probablemente este valor representa la máxima solubilidad de Bi en CdTe (por supuesto en caso de existir precipitados del dopante del tamaño de nanómetros, no los estamos observando con esta técnica). Para concentraciones de Bi mayores a 1×10^{18} át./cm³ comienzan a observarse diferentes tipos de precipitados a lo largo del lingote. Llegados a este punto cabe acotar que no somos capaces de distinguir si en realidad las estructuras que observaremos a continuación son precipitados o inclusiones, según la definición que dimos en el Capítulo 3. Trataremos de, ateniéndonos a consideraciones estructurales y de condiciones de crecimiento, deducir el mecanismo de formación de las diferentes estructuras que presentaremos, aunque evidentemente se tratará de una especulación teórica.

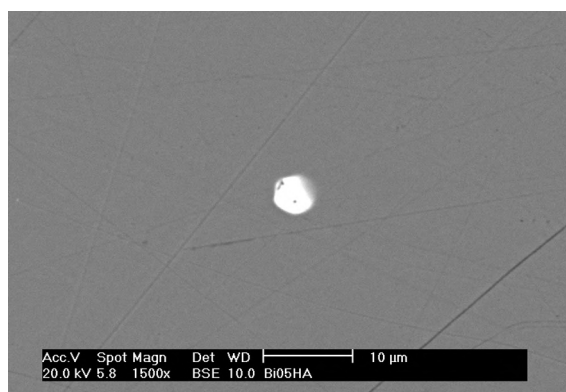
En la Figura 6.7a se presenta una imagen de microscopio electrónico de las estructuras más comúnmente (y casi únicamente) encontradas cuando la concentración de Bi es cercana a 1×10^{18} át./cm³. Presentan una geometría circular levemente alargada, con un tamaño entre 1-2 μm y están formados únicamente por Bi, según los análisis de EDX. Nótese en la Figura 6.7b, donde se observa una muestra cortada en la dirección paralela a la de crecimiento, como estas estructuras se encuentran claramente alineadas (se indican con un círculo en la figura pues son difíciles de observar dado el pequeño tamaño de las mismas). Esta inusual alineación de los precipitados indica que probablemente los mismos están asociados a algún tipo de defecto estructural de mayor tamaño (como una frontera de granos por ejemplo), o más probablemente a lo que durante el crecimiento representaba la interfase entre el sólido y el líquido. Teniendo en cuenta que para concentraciones de Bi de 10^{18} át./cm³ deberíamos estar frente a un crecimiento morfológicamente estable, sumado al tamaño de las estructuras y a la probable asociación con la interfase sólido-líquido durante el crecimiento, podemos especular que dichas estructuras son precipitados y no inclusiones de Bi, cuya generación es similar a la de los precipitados de Te [19]. Es

decir, estos precipitados se forman simplemente por la acumulación de Bi en la interfase hasta que supera la solubilidad del mismo en CdTe.



Figuras 6.7. Precipitado de Bi de 1.6 μm (indicado por la flecha) que aparece para concentraciones de dopante cercanas a 10^{18} át./ cm^3 (a) y micrografía de SEM mostrando la alineación de estos precipitados (b) (se señalan con los círculos negros dado su pequeño tamaño).

Al incrementarse la concentración de Bi a valores entre 5×10^{18} - 1×10^{19} át./ cm^3 , la morfología y tipo de estructuras observadas cambia drásticamente. Como se aprecia claramente en la Figura 6.8 siguen existiendo precipitados similares a los descritos anteriormente, pero su tamaño parece incrementarse hasta 4-5 μm . Los análisis de EDX indican que están formados básicamente por Bi puro.

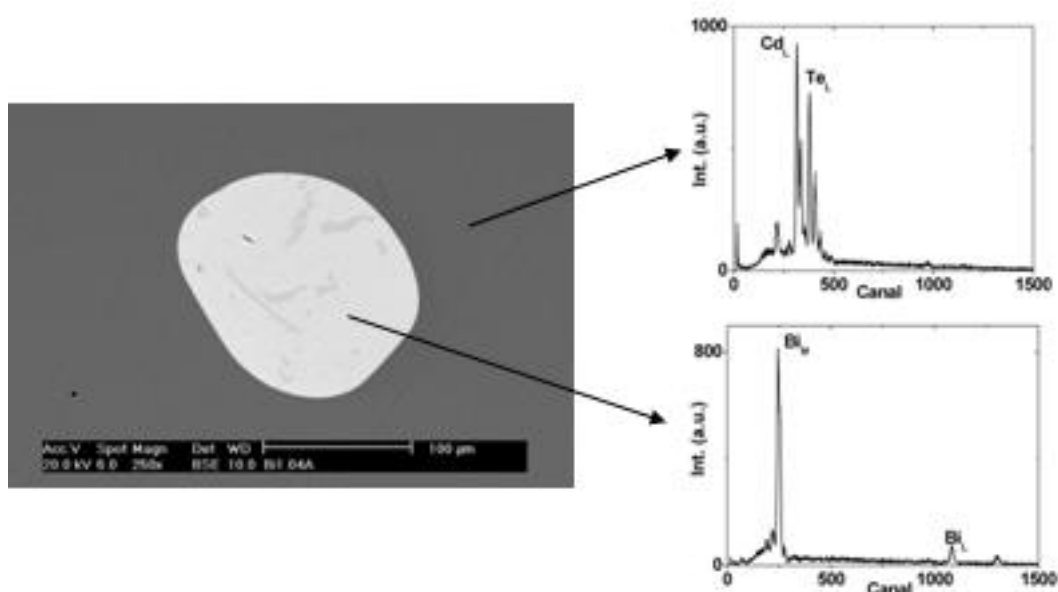


Figuras 6.8. Precipitado de Bi típico para muestras con concentraciones de dopante mayores o iguales a 5×10^{18} át./ cm^3 .

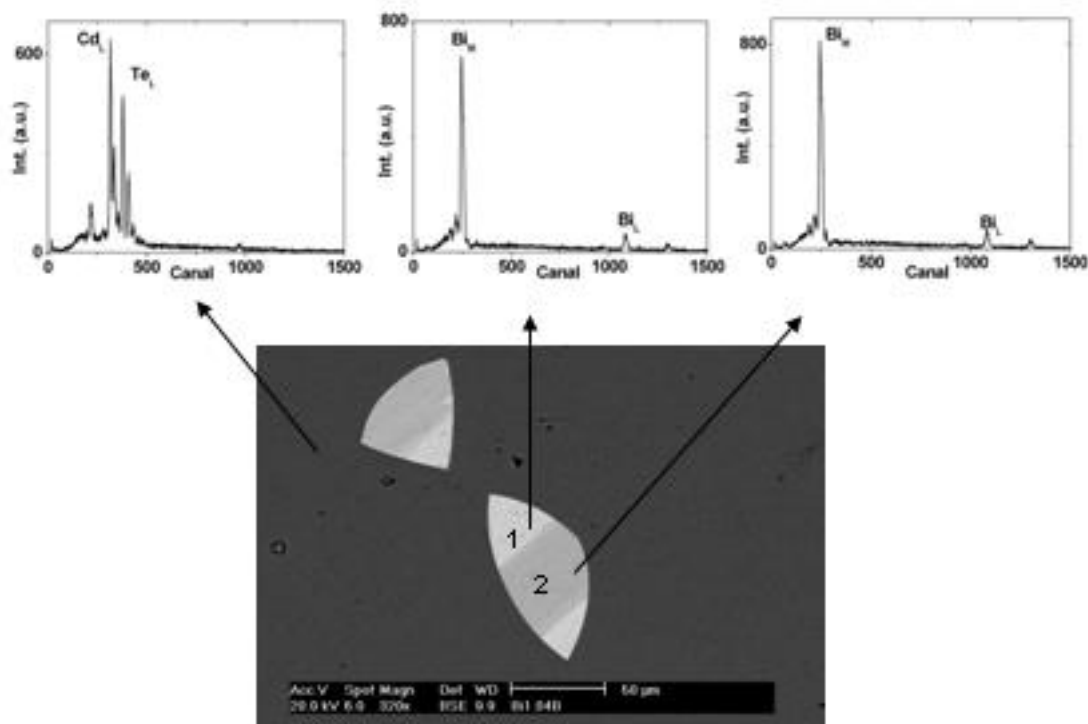
Otra de las estructuras que aparecen son grandes formaciones circulares de más de 100 μm de diámetro (Figura 6.9), donde el estudio composicional mediante

EDX adjunto, indica que son ricas en Bi. Dentro de la formación circular se observan precipitados alargados compuestos por una aleación entre Bi y Te. Precipitados similares han sido observados en el sistema Cd-Pb-Te y su formación ha sido explicada a partir de la generación de inestabilidades morfológicas, debido al gran incremento en el sobreenfriamiento constitucional cuando la concentración de Pb es muy alta [36].

Durante el proceso de crecimiento debido a la alta concentración del dopante, se genera un sobreenfriamiento constitucional elevado (de hasta 50 K) [19], debido al rechazo del mismo en el frente de cristalización. Esto desestabiliza la interfase de solidificación provocando un crecimiento celular o dendrítico. Gotas del tamaño de varias micras de Te, o en nuestro caso de Bi y de una aleación entre Bi y Te, se atrapan en la capa límite en la región morfológicamente inestable, precipitando abruptamente cuando el proceso de cristalización ocurre, también de forma incontrolada. Dependiendo del grado de sobreenfriamiento constitucional la solidificación de las gotas atrapadas en la interfase inestable puede producirse a mayor o menor velocidad, pudiendo llegar a formarse inclusiones de geometría más definida (les llamaremos así pues su mecanismo de formación es análogo al de formación de inclusiones de Te). En la Figura 6.10 se aprecian dos inclusiones triangulares de composición compleja, formadas seguramente por un proceso de enfriamiento que podemos considerar lento.

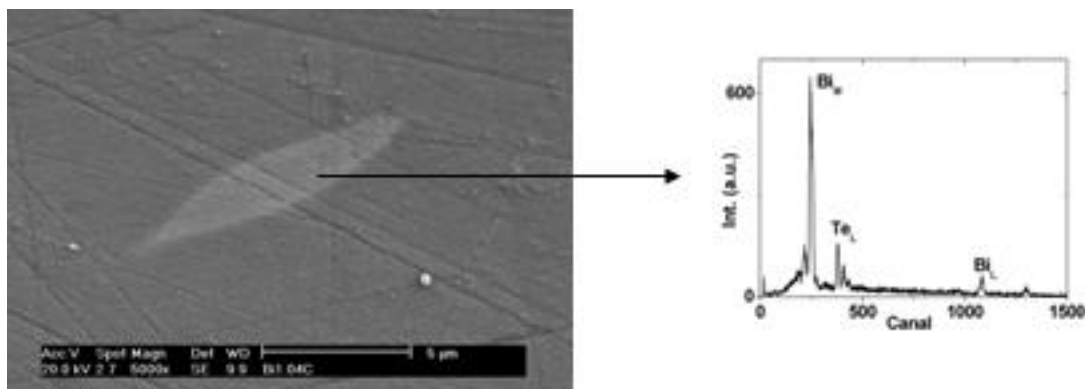


Figuras 6.9. Inclusión de Bi formada debido al incremento del sobreenfriamiento constitucional.



Figuras 6.10. Inclusiones triangulares formadas también en la interfase morfológicamente inestable, pero mediante un proceso de enfriamiento lento. Los análisis de EDX demuestran su composición compleja.

El estudio de la composición de las inclusiones presenta dos fases: una fase prácticamente compuesta por Bi puro (la zona de color más claro dentro de la inclusión), como se denota en la Figura 6.10 y en el correspondiente análisis de EDX, y una segunda fase (la zona de color más oscuro dentro de la inclusión), que está formada básicamente por una aleación entre Bi y Te. Lo más importante de la Figura 6.10, es que en la matriz de CdTe no se detecta Bi por EDX; esto significa que la concentración de dicho elemento no supera el 1% considerado como límite de detección del método. Este resultado no es sorprendente si tenemos en cuenta que la solubilidad del Bi en CdTe es aproximadamente 10 veces menor que dicho valor. El otro punto fundamental, es que en las inclusiones no se detecta en ningún caso Cd es decir, la precipitación del Bi está induciendo una co-precipitación del Te, empobreciendo la matriz de CdTe en este elemento. Este resultado es muy interesante si tenemos en cuenta que, en nuestras condiciones de crecimiento, el fundido de CdTe es rico en Te. Mediante este proceso de precipitación el exceso de Te es retirado del fundido por formación de una aleación con Bi, “corrigiendo” en cierta medida el desvío de la estequiometría. En la Figura 6.11 se observa una inclusión alargada formada exclusivamente por la aleación de Bi y Te.



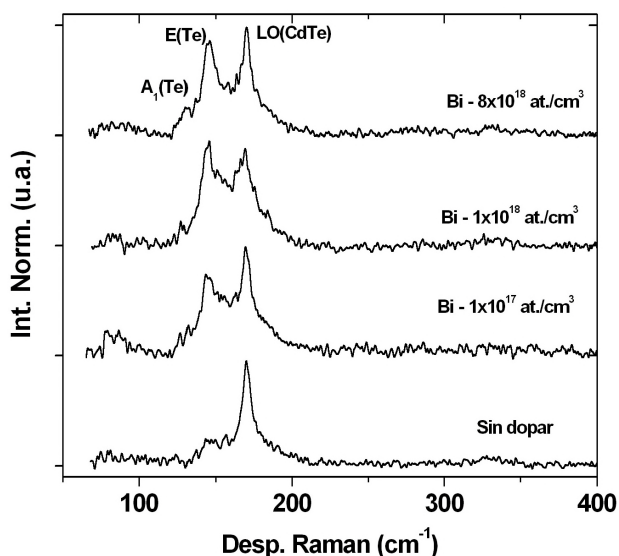
Figuras 6.11. Inclusiones alargadas de una aleación entre Bi y Te. Dentro de la inclusión no se detecta Cd.

En resumen, el incremento en la concentración de Bi conduce a la formación de una interfase morfológicamente inestable en nuestras condiciones de crecimiento, según se había predicho en el Capítulo 4. Esta inestabilidad induce a la generación de inclusiones de geometría y composición complejas, formadas fundamentalmente por Bi y Te. Esto implica que con el dopado de Bi, se está empobreciendo la matriz de CdTe en Te y por lo tanto podríamos estar frente a un material con composición más cercana a la estequiométrica o incluso rico en Cd. A continuación, aplicando la técnica de Raman que es sensible a la presencia de precipitados de Te y Bi, intentaremos ver relaciones posibles entre ambos.

6.2.1.2. Espectroscopia Raman: estudio de los precipitados de Te, Bi y de la aleación entre Bi y Te

Se ha utilizado la espectroscopia Raman para verificar la presencia de los diferentes precipitados de Bi observados por SEM, y con el objetivo fundamental de extraer conclusiones acerca del efecto del dopado con Bi sobre la red de Te. En la Figura 6.12 se presentan los espectros Raman tomados sobre una muestra de CdTe sin dopar, y tres muestras con concentraciones crecientes de Bi. En el espectro de la muestra sin dopar, básicamente el modo LO (del inglés longitudinal optical) del CdTe está presente a 170 cm^{-1} [37] (ver Tabla 6.7). Además se observa a menores frecuencias un hombro correspondiente al modo E del Te, a aproximadamente 146 cm^{-1} [37], pero cuya frecuencia máxima es muy difícil de estimar debido a la poca intensidad y la gran anchura del pico. Obsérvese como con el incremento de la concentración de Bi, la intensidad del pico correspondiente al modo E de Te aumenta considerablemente hasta igualar la intensidad del pico LO del CdTe, apareciendo

además un pico adicional a 125 cm^{-1} atribuido al modo A_1 de Te (modo acústico) [37,38].



Figuras 6.12. Espectros Raman sobre una muestra de CdTe sin dopar y tres muestras de CdTe con concentraciones crecientes de Bi.

Concentración de Bi (át./cm ³)	LO (CdTe) (cm ⁻¹)	E (Te) (cm ⁻¹)
Sin dopar	170	~146.9
1×10^{17}	169.5	144.9
1×10^{18}	169.3	144.5
8×10^{18}	170.2	144.7

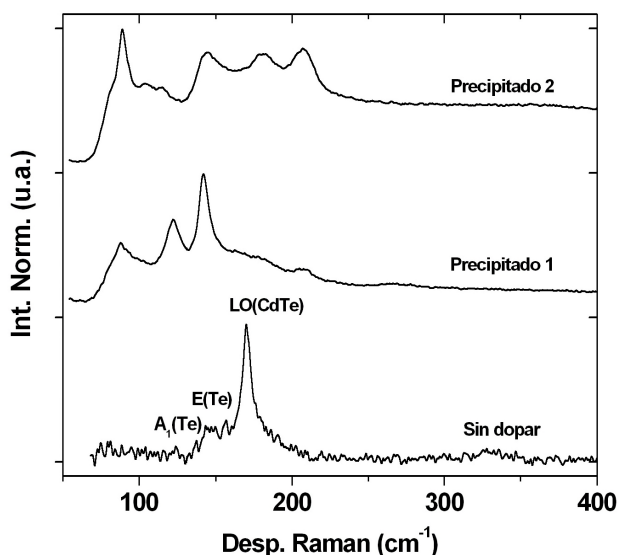
Tabla 6.7. Posición de los picos de Raman extraídos de la Figura 6.12.

Para interpretar estos resultados en términos estructurales debemos tener en cuenta la variación en la posición de los dos picos bajo estudio, que se resumen en la Tabla 6.7. Nótese que si bien se detecta cierto desplazamiento en la posición del pico LO del CdTe, prácticamente es insensible a la concentración de Bi. Estas variaciones pueden considerarse dentro del error experimental y es difícil por lo tanto deducir alguna tendencia. Sin embargo, el modo E de Te experimenta un notable incremento en la intensidad (claramente confirmado por el incremento en la intensidad del modo A_1 también), y además un desplazamiento hacia números de onda menores con el

dopado con Bi. Estas variaciones puede ser explicadas teniendo en cuenta un acercamiento entre los átomos de Te en la estructura de CdTe. La incorporación de Bi induciría de alguna forma una distorsión tal de la red, que los átomos de Te adyacentes se aproximarían entre sí, disminuyendo el número de onda de vibración del enlace, por un “fortalecimiento” del enlace Te-Te.

Un incremento en la concentración de precipitados de Te, si bien explicaría el aumento en la intensidad del pico E de Te y la aparición del pico correspondiente al modo A_1 , no es capaz de explicar el desplazamiento en número de onda. Por otro lado el desplazamiento podría originarse a partir del Te atrapado por el Bi dentro de las inclusiones detectadas en los estudios de microscopia electrónica anteriores. Sin embargo, en dichas aleaciones entre Bi y Te, este último elemento se encuentra altamente diluido en la matriz de Bi, con respecto al CdTe, y por lo tanto cabría esperar que los picos se desplazaran a mayores números de onda.

Por lo tanto, los espectros de Raman indican un probable acercamiento entre los átomos de Te vecinos debido al dopado con Bi, que debe conducir a una importante distorsión en la red del material. Para confirmar el origen de los precipitados en la Figura 6.13 se presentan los espectros de micro-Raman tomados en los puntos 1 y 2 marcados en la Figura 6.10, resumiéndose en la Tabla 6.8 su posición en número de ondas.



Figuras 6.13. Espectros Raman sobre los puntos marcados como 1 y 2 en la Figura 6.10, en comparación con el espectro de una muestra de CdTe sin dopar.

Muestra	Banda en el espectro de Raman (cm ⁻¹)						
	Bi ₁	LO-TA	A ₁	E (Te)	LO (CdTe)	BiTe ₁	BiTe ₂
Prec. 1	88.3	---	122.3	142.3	168.9	179.9	207.2
Prec. 2	89.0	104.5	115	144.4	---	181.1	207.3
Sin Dopar	---	---	---	146.9	170	---	---

Tabla 6.8. Posición de los picos de Raman extraídos de la Figura 6.12.

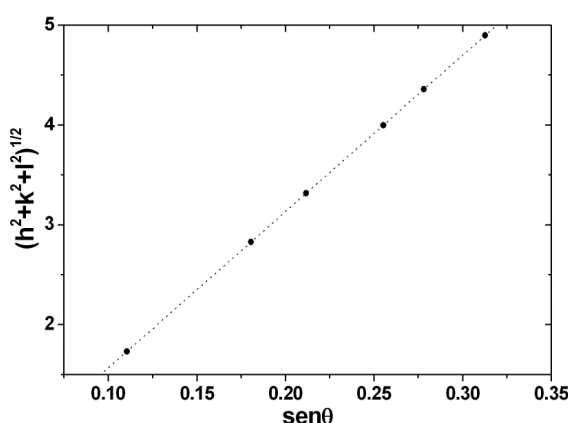
Como puede observarse, aparecen nuevos picos en ambas zonas. Para el precipitado 1, que representa la parte prácticamente pura en Bi de la inclusión, el espectro es dominado por una banda a 87 cm⁻¹ (Bi₁), que puede ser claramente atribuida a la presencia de Bi [39]. Además las bandas Raman a 125 y 145 cm⁻¹ también están presentes, pero debido a que en dicha región no se ha detectado Te por EDX, probablemente se deban al CdTe que envuelve al precipitado.

Por otra parte, dos bandas muy anchas de baja intensidad aparecen a 181.1 (BiTe₁) y 207.3 (BiTe₂) cm⁻¹, para el precipitado 2 correspondiente a la zona de la inclusión formada por una aleación entre Bi y Te, además de la banda a 89.0 cm⁻¹ correspondiente también al Bi. Las bandas a 144.4, 181.1 y 207.3 cm⁻¹, presentan una gran intensidad en este punto. Estas dos últimas podrían asignarse al compuesto binario entre el Bi y Te. Finalmente un pico a 104.5 cm⁻¹, está presente en este espectro y probablemente se deba a un modo desordenado LO-TA (longitudinal optical- transversal acoustic) [40], originado presumiblemente a partir de la alta distorsión en la red de CdTe inducida por la presencia de Bi.

Con estos espectros se demuestra la formación de una aleación entre Bi y Te para altas concentraciones de Bi, y además confirman la incorporación de Bi en la red de CdTe, lo que probablemente induce al acercamiento de los átomos vecinos de Te, reduciendo la distancia entre los mismos.

6.2.1.3. Difracción de rayos X en polvo con luz Sincrotrón

A partir del experimento de difracción de rayos X descrito en el apartado 4.3.2.5 se ha obtenido el parámetro de red (**a**) del CdTe en función de la temperatura, utilizando para ello las líneas de difracción correspondientes a los planos (111), (220), (311), (400), (331) y (422) (en la Figura 6.14 se presenta en ejemplo para la obtención de **a**). Para el presente estudio se han realizado 396 espectros de difracción. En el caso del CdTe sin dopar se obtiene un valor para el parámetro de red de $(6.4819 \pm 0.0005) \text{ \AA}$ a 300 K, aumentando a $(6.4821 \pm 0.0003) \text{ \AA}$ para una concentración de Bi de $1.5 \times 10^{17} \text{ át./cm}^3$ (Bi17) (analizado por ICP-MS), y alcanzando el valor de $(6.4828 \pm 0.0011) \text{ \AA}$ para una concentración de Bi de $2 \times 10^{19} \text{ át./cm}^3$ (Bi19). Estos valores están comprendidos en la región generalmente aceptada para el parámetro de red del CdTe, que varía normalmente entre 6.481-6.483 \AA [41-44]. Si comparamos **a** para las tres muestras estudiadas, aparentemente se detecta una expansión de la red con el incremento de la concentración de Bi.



Figuras 6.14. Ejemplo de obtención del parámetro de red, representando la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los índices de Miller, en función del seno del ángulo de difracción.

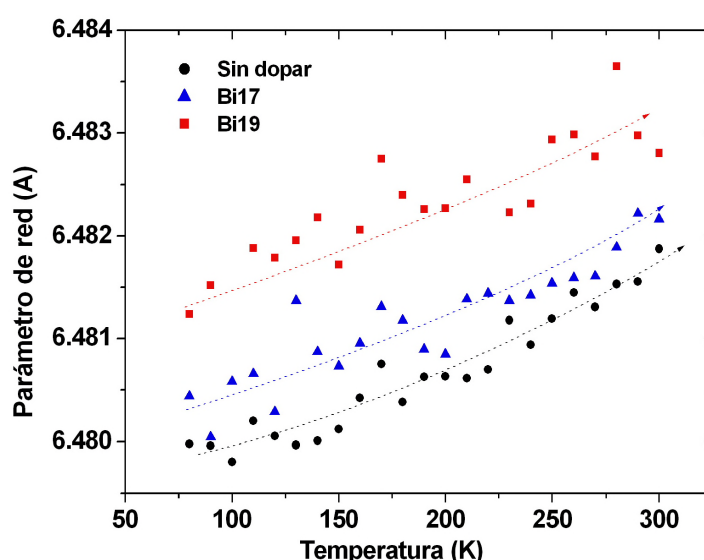
Esta expansión se verifica claramente si analizamos la evolución del parámetro de red con la temperatura en un rango comprendido entre 90-300 K (Figura 6.15). Queda claro que en todo el rango de temperaturas se verifica la relación:

$$a_{s / dopar} < a_{Bi17} < a_{Bi19} \quad \text{Ec. 6.2}$$

Es decir, la red de CdTe se expande continuamente con el agregado de Bi. Si bien este resultado no es sorprendente debido al gran volumen que presenta el

dopante, el hecho que para concentraciones tan bajas de Bi como es el caso de la muestra llamada Bi17, se pueda detectar una expansión de la red, implica la primera evidencia directa de la incorporación del metal pesado en la red de CdTe. No existen en la literatura datos sobre el efecto de impurezas en la red de CdTe, siendo los únicos resultados comparables los estudios existentes acerca del efecto de tratamientos térmicos, ya sea en atmósferas de Cd o Te [45-47].

Sin embargo, aún en este punto existen resultados contradictorios que dificultan una posible comparación. Está aceptado generalmente, que el parámetro de red depende de la estequiometría del material [45], aunque los diferentes trabajos no se ponen de acuerdo con la relación existente entre estos dos parámetros.



Figuras 6.15. Evolución del parámetro de red con la temperatura para una muestra de CdTe sin dopar y para dos muestras dopadas con Bi (Bi17 y Bi19, ver concentración de Bi en el texto de arriba) (Estudio realizado en el ESRF de Grenoble).

Trabajos recientes de Shen et al. sugieren que tratamientos en atmósfera de Cd y de Te, disminuyen y aumentan respectivamente el parámetro de red [46]. Por otra parte se ha demostrado que el CdTe con conductividad tipo n preparado a partir de un fundido con exceso de Cd, tiene un parámetro de red mayor que los cristales con conductividad tipo p preparados a partir de un fundido estequiométrico [47]. Este fenómeno ha sido explicado mediante un modelo simple teniendo en cuenta los defectos mayoritarios en ambos casos: Cd_i para los cristales tipo n y V_{Cd} para los tipo p.

En nuestro caso si suponemos que el Bi actúa siempre como aceptor de carga, es decir ocupa posiciones de Te (es muy poco probable que el Bi ocupe posiciones intersticiales dado su gran volumen), podemos inferir que la red se expandirá con el incremento de este elemento en la sub-red de Te. De hecho, cálculos teóricos muestran que la distancia entre el Cd y aceptores del grupo V que ocupan la posición del Te, aumenta monótonamente desde el N hasta el Sb [23]. Si bien el Bi no ha sido estudiado, dado que es el siguiente elemento del grupo es de esperar que la red continúe expandiéndose para éste. Esto implica aceptar que el Bi ocupa siempre posiciones de Te actuando como aceptor de carga, lo que es imposible de correlacionar con las propiedades ópticas y eléctricas del material presentadas en el apartado 6.1, en especial con la alta resistividad de los cristales CdTe:Bi. Deberíamos entonces recurrir a otros modelos de defectos, como el Bi en posición de Cd para poder conjugar las propiedades estructurales con las eléctricas.

Más allá de estas consideraciones que se profundizarán en los apartados siguientes cuando se estudien los mecanismos de compensación, lo cierto es que la expansión en la red debería ser independiente del lugar en que se ubique el Bi, ya que dado su gran volumen es de esperar que fuerce a un relajamiento de la red y en consecuencia se expanda. Además en todo caso, se ha demostrado mediante aniquilación positrónica que el incremento en el dopado con Bi reduce drásticamente las vacantes de Cd [48]. Debido a que la red de CdTe se contrae por la presencia de este tipo de defectos, la minimización de las vacantes es una contribución adicional a la expansión de la red [47].

Podemos intentar cuantificar con más detalle el efecto del dopado con Bi en la estructura del CdTe. Si suponemos que en un rango de temperaturas entre 180-300 K el coeficiente de expansión (α) del CdTe varía linealmente con la temperatura y dicha variación es menor al 10% [49-50], podemos estimar a partir del parámetro de red un valor de α promedio para este rango de temperaturas, mediante la pendiente de las curvas presentadas en la Figura 6.15 [44]. En la Tabla 6.9 se presentan los valores del coeficiente de expansión obtenido por este método, junto con valores extraídos de la literatura a modo de comparación (los valores bibliográficos son en todos los casos para CdTe sin dopar).

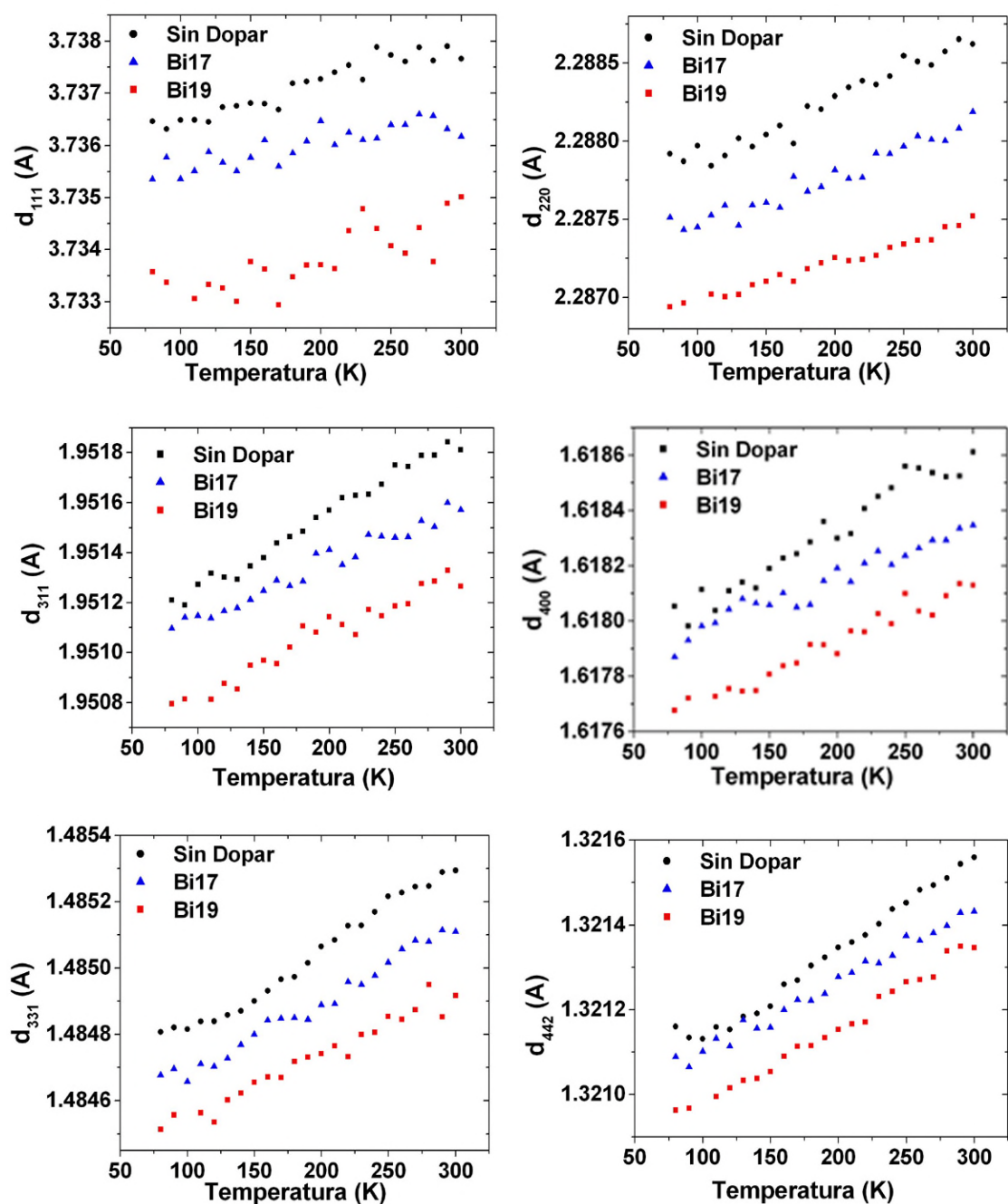
Material	$\alpha \times 10^6$ (1/K)	T (K)	Referencia
CdTe sin dopar	3.75±0.15	240	Este trabajo
Bi17	2.82±0.20	240	Este trabajo
Bi19	1.70±0.24	240	Este trabajo
CdTe sin dopar	3.9	200	[50]
CdTe sin dopar	4.6	293	[50]
CdTe sin dopar	4.96	293	[44]
CdTe sin dopar	4.3	240	[49]
CdTe sin dopar	4.9	300	[49]

Tabla 6.9. Resumen de los coeficientes de expansión térmica obtenidos a partir de los datos de difracción de rayos X de las Figuras 6.16.

Si observamos los valores de la Tabla 6.9, vemos que el coeficiente de expansión obtenido para el CdTe sin dopar es comparable con los presentados en la bibliografía. Sin embargo, α disminuye drásticamente con la incorporación de Bi a la red de CdTe. De alguna forma, la presencia de Bi en la red además de aumentar su tamaño, induce a la disminución del coeficiente de expansión. Este resultado puede ser interpretado en base a dos efectos:

i. El primero de ellos y que seguramente tiene una contribución importante, es la pérdida de isotropía. La red del CdTe puro dada su estructura zinc blenda, puede considerarse isotrópica y por lo tanto el material se expande uniformemente en las tres dimensiones. El agregado de Bi distorsiona la periodicidad de la red como hemos visto y por lo tanto la isotropía de la misma, favoreciendo la expansión o contracción de algunas direcciones frente a otras. De esta forma existe un grado de compensación entre las diferentes direcciones contribuyendo a la disminución del coeficiente de expansión, por una disminución en la simetría del sistema.

ii. Por otro lado, la distorsión que está causando el Bi en la red puede inducir al acercamiento de ciertos átomos, incrementando la energía que los liga. En particular, es conocida la fuerte interacción que experimentan los átomos de Te entre sí [19], por lo que en caso de estar distorsionando la red de modo que se acerquen átomos de Te vecinos la energía de ligadura entre ellos podría reducir el coeficiente de expansión.



Figuras 6.16. Evolución de la distancia inter.-planar con la temperatura para las tres muestras, en las seis direcciones estudiadas.

Para intentar cuantificar cómo afecta la incorporación del dopante en las diferentes direcciones, en la Figura 6.16 se puede observar la evolución de la distancia inter-planar con la temperatura, en las direcciones (111), (220), (311), (400), (331) y (442).

Nótese cómo para el plano (111), que es el que tiene la mayor densidad de átomos en la estructura de zinc blenda, la dispersión en los valores aumenta

considerablemente con la concentración de Bi. Esto es una evidencia directa del incremento en la distorsión de la red cristalina de CdTe ya que este plano es especialmente sensible a la distorsión, debido a su alta densidad de átomos. Obsérvese como para los planos con mayor índice de Miller la dispersión de los datos es cada vez menor debido precisamente a su menor densidad de átomos.

A partir de las figuras 6.16 se puede determinar la pendiente de las distintas curvas en el rango 180-300 K, llamado distorsión Inter-planar y expresado en Å/K, y cuya interpretación es similar a la del coeficiente de expansión térmico. En la Tabla 6.10 se presentan los valores obtenidos para los seis planos presentados en las Figuras 6.16.

Plano	Comp. plano	Distorsión Inter-planar (Å/K) x10 ⁶		
		CdTe sin dopar	Bi17	Bi19
(111)	50%Cd, 50%Te	6.29±1.30	5.54±1.60	5.4±3.8
(220)	66.7%Cd, 33.3%Te	3.76±0.32	3.85±0.32	2.6±0.20
(311)	100%Te	3.05±0.15	2.07±0.26	1.93±0.29
(400)	100%Cd	2.58±0.40	1.99±0.21	2.00±0.26
(331)	100%Te	2.74±0.14	2.48±0.13	1.78±0.22
(442)	100%Te	2.17±0.05	1.72±0.08	2.07±0.10

Tabla 6.10. Resumen de los valores de distorsión inter-planar para los diferentes planos.

Debido al incremento en la distorsión estructural, los valores para el Bi19 son poco fiables en cuanto a la comparación con los demás, por lo que en este sentido la comparación entre Bi17 y el material sin dopar es más correcta.

Si confrontamos los valores para estas dos muestras, se observó que las mayores diferencias se dan para los planos formados por Te, es decir en la subred de este elemento. Nótese como la distorsión interplanar para los planos (111) y (311), es decir planos con una alta densidad de átomos de Te, se reduce notablemente para la muestra Bi17 en comparación con la muestra sin dopar. Por el contrario, los planos ricos en Cd no experimentan una variación significativa. Esto implica un posible acercamiento entre los átomos de Te y en consecuencia un incremento en la energía que los relaciona.

Por lo tanto como conclusión, la subred de Te parece verse más afectada por la incorporación de Bi en el CdTe, explicando algunas observaciones realizadas

mediante espectroscopia Raman que indicaban este mismo efecto. Aparentemente la distorsión introducida por el dopante, induce al acercamiento entre átomos vecinos de Te, modificando significativamente el coeficiente de expansión térmica de la red debido al incremento entre las interacciones Te-Te.

6.2.1.4. Estudio composicional mediante ICP-MS

Para entender la distribución del dopante y de las diferentes impurezas presentes en los cristales de CdTe, que será de importancia fundamental en el estudio de los procesos de compensación eléctrica, se ha analizado la distribución de la composición a lo largo de las diferentes muestras.

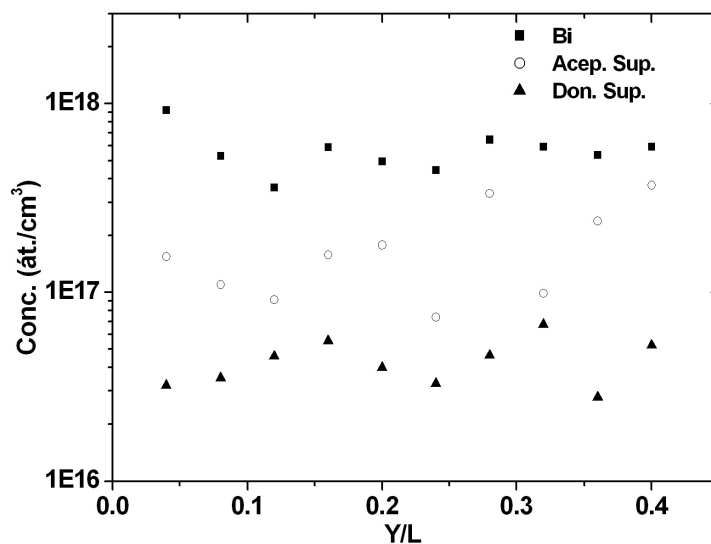
En primera instancia lo más destacable es que no se encuentran especiales diferencias en la composición de impurezas y en el nivel de las mismas, tanto para el cristal sin dopar como para los cristales dopados bajo estudio, exepto lógicamente en el caso de la concentración de Bi. Este resultado no es sorprendente ya que todos los cristales han sido preparados a partir de los mismos componentes y en condiciones idénticas. Cabe acotar que la distribución de Bi en las muestras más dopadas (con concentración mayor a 10^{18} át./cm³), es prácticamente imposible de determinar por ICP-MS dada la presencia de precipitados que enmascaran el verdadero valor de concentración del dopante.

En la Tabla 6.11 se presentan los valores de concentración para las impurezas más importantes detectadas en tres muestras: una sin dopar y dos dopadas con Bi. Los valores presentados son el promedio de 10 análisis diferentes a lo largo de cada uno de los lingotes.

La composición en impurezas y el valor de la concentración de las mismas es comparable a las reportadas en la bibliografía [12,16,51-54]. Dado que se han analizado 10 puntos en cada lingote, en la Figura 6.17 se presenta la distribución de impurezas, separándolas entre aceptoras y donoras de carga, a lo largo de un lingote con una concentración inicial de Bi de 4×10^{17} át./cm³, junto con la distribución del propio dopante.

Impureza	Conc. (át./cm ³)			Carácter
	CdTe sin dopar	Bi17	Bi19	
Li	4.5x10 ¹⁶	5.2x10 ¹⁶	3x10 ¹⁶	S.A.
Na	2x10 ¹⁶	1x10 ¹⁶	8x10 ¹⁵	S.A.
Mg	6x10 ¹⁵	5.4x10 ¹⁵	ND	S.A.
Al	1.5x10 ¹⁵	5x10 ¹⁵	6.5x10 ¹⁵	S.D.
K	4x10 ¹⁵	2x10 ¹⁵	4.8x10 ¹⁵	S.A.
Ca	ND	3.6x10 ¹⁵	8x10 ¹⁵	S.A.
Cu	3.3x10 ¹⁶	1x10 ¹⁶	2.8x10 ¹⁶	S.A.
Ag	ND	1.2x10 ¹⁵	2.6x10 ¹⁵	S.A.
In	4x10 ¹⁵	5.7x10 ¹⁵	1.4x10 ¹⁵	S.D.
Ga	9x10 ¹⁵	1.4x10 ¹⁶	7x10 ¹⁵	S.D.
Bi	ND	3.2x10 ¹⁷	--- ⁽¹⁾	?

Tabla 6.11. Composición en impurezas para tres muestras (sin dopar, dopada con 4x10¹⁷ át./cm³ de Bi nominal y con 1x10¹⁹ át./cm³ de Bi nominal). ND – no detectado. ⁽¹⁾ La concentración de Bi varía considerablemente de muestra en muestra debido a la presencia de precipitados. S.A. – aceptor superficial; S.D. – donador superficial.



Figuras 6.17. Evolución de la concentración de Bi, impurezas aceptoras superficiales y donadoras superficiales a lo largo de un lingote. L – largo del lingote igual a 6 cm.

Nótese en la Figura 6.17 como a lo largo de todo el lingote, la concentración de Bi es mayor que la del total de impurezas aceptoras, que es una condición necesaria para la compensación eléctrica. Además, los lingotes tienen una concentración total de impurezas entre 10^{16} - 10^{17} át./cm³, siendo la de donores superficiales de tres veces a un orden de magnitud menor que la concentración de los aceptores superficiales. Este balance positivo de las impurezas aceptoras sobre las donoras explica en parte la conductividad tipo p de los cristales de CdTe sin dopar, sumado por supuesto al efecto de las vacantes de Cd que son el defecto nativo mayoritario, y que presenta también carácter aceptor.

Los valores presentados en esta sección serán utilizados para estudiar los mecanismos de compensación eléctrica, según lo explicado en el Capítulo 3, sección 3.3. Con las concentraciones totales de impurezas aceptoras y donoras superficiales, se determinará la resistividad teórica del material para comparar con los valores experimentales.

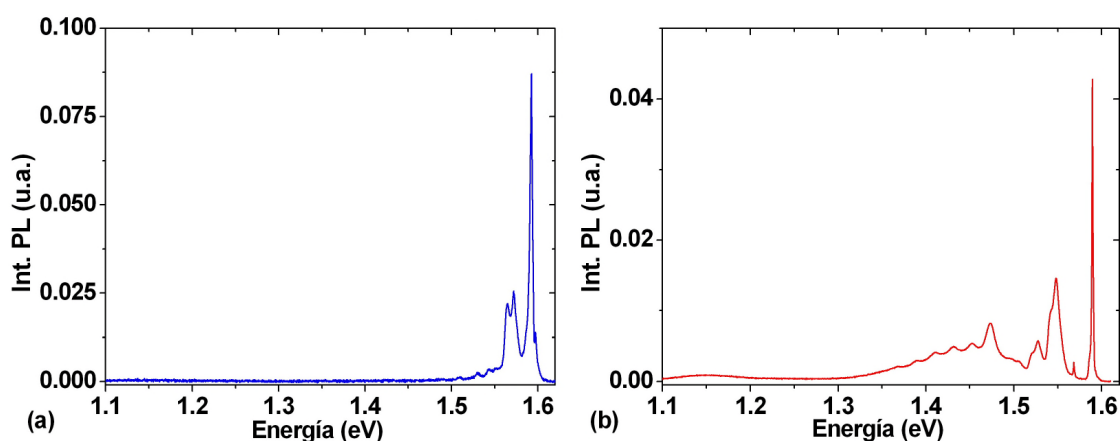
6.2.2. Caracterización óptica

Una vez comprendidas las propiedades estructurales y composicionales básicas de los cristales de CdTe dopados con Bi, a continuación se estudian las propiedades ópticas mediante fotoluminiscencia a baja temperatura y espectroscopia de transmisión óptica.

6.2.2.1. Fotoluminiscencia a bajas temperaturas

Dada la complejidad de los espectros de fotoluminiscencia y la importancia que tienen para comprender la estructura de defectos del material, el espectro de CdTe se dividirá en varias zonas. En primera instancia nos centraremos en las emisiones a mayor energía, comprendidas en la región 1.5-1.6 eV. Luego estudiaremos en detalle la banda a 1.4 eV y finalmente la región de niveles profundos entre 0.45 y 1.1 eV. Todo esto se realiza para una muestra sin dopar tomada como referencia, una muestra con baja concentración de Bi (Bi17) y una con alta concentración de Bi (Bi19).

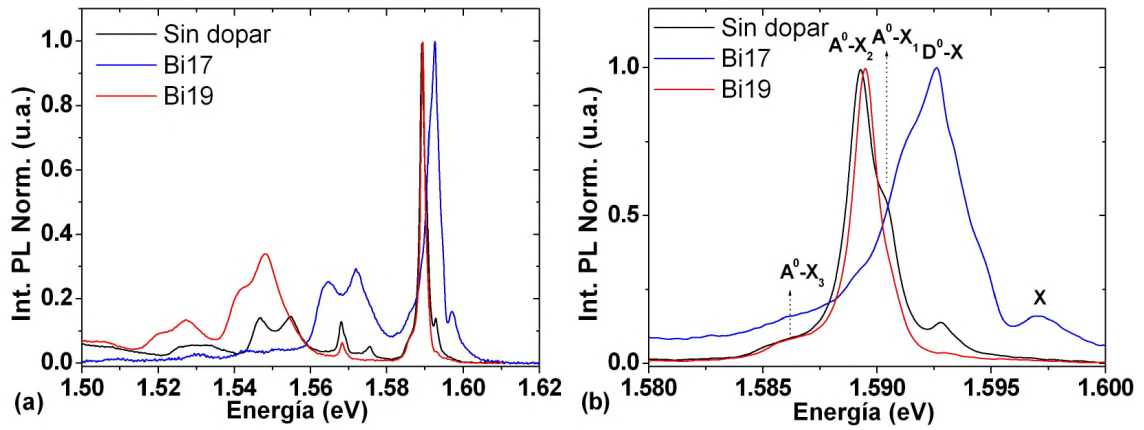
En las Figuras 6.18 se presentan dos espectros de fotoluminiscencia tomados a 4 K para una muestra con baja concentración de Bi (3×10^{17} át./cm³, Figura 6.18a) y para otra muestra con alta concentración del dopante (8×10^{18} át./cm³, Figura 6.18b). Las diferencias son notorias entre ambos espectros y a continuación nos centraremos en las particularidades de cada uno.



Figuras 6.18. Espectros de PL tomados a 4 K. a – CdTe:Bi con concentración de Bi de 3×10^{17} át./cm³ (Bi17) y b – CdTe:Bi con concentración de Bi de 8×10^{18} át./cm³ (Bi19).

A. Estudio de las emisiones superficiales comprendidas entre 1.50-1.60 eV

En las Figuras 6.19a se pueden observar en detalle la zona excitónica para ambas muestras, en comparación con un espectro representativo de un cristal sin dopar. Para el cristal Bi17 el espectro está totalmente dominado por una emisión del tipo (D^0-X), es decir por la recombinación de excitones en un nivel donador superficial. Además se observa claramente la línea correspondiente al excitón libre (marcada como X en la Figura 6.19b) indicando una alta calidad de la muestra, mientras que las recombinaciones en aceptores superficiales (A^0-X) son de menor intensidad. Por el contrario, el espectro del cristal altamente dopado con Bi (Bi19) es totalmente diferente y se asemeja mucho al del material sin dopar. La línea (D^0-X) es muy poco intensa, mientras que la línea (A^0-X) es la que ahora domina.



Figuras 6.19. Espectros de PL tomados a 4 K. a – En el rango de energía entre 1.50-1.62 eV y b – detalle del espectro en el rango de energía entre 1.58-1.60 eV. Bi17 - CdTe:Bi con concentración de Bi de 3×10^{17} át./cm³ y Bi19 – CdTe:Bi con concentración de Bi de 8×10^{18} át./cm³.

A pesar de las diferencias notorias entre los espectros de las Figuras 6.19 en la región excitónica, queda claro a partir de la comparación de su posición en energías (ver Tabla 6.12) que las líneas presentes, salvo pequeños cambios, son prácticamente las mismas y lo que varía sí en gran medida es su intensidad relativa. Podemos considerar que las emisiones cercanas a 1.5930 eV son debidas a transiciones que involucran niveles donores, mientras que los picos en el rango de energías entre 1.5880-1.5910 eV son una superposición de una variedad de recombinaciones del tipo aceptor-excitón ligado, superpuestas y asociadas a diferentes defectos [55].

Comenzaremos pues la discusión desde las emisiones a mayor energía hacia las de menor energía.

Línea	Posición (eV)			Origen	Observaciones
	S/dopar	Bi17	Bi19		
X	1.59651	1.59698	1.59650	Recombinación de excitón libre	Muy intenso en Bi17
D⁰-X	1.59280	1.59261	1.59293	Recombinación en nivel donor	Domina espectro Bi17
A⁰-X₁	1.5905	1.5908	1.5903	Recombinación en nivel aceptor	X = V _{Cd} ?
A⁰-X₂	1.5893	1.5898	1.5894	Recombinación en nivel aceptor	X = Na, Cu, Li. Domina espectros sin dopar y Bi19
A⁰-X₃	1.5867	1.5868	1.5870	Recombinación en nivel aceptor	X = Ag

Tabla 6.12. Principales líneas extraídas de los espectros de la Figura 6.19b correspondientes a emisiones superficiales.

La línea que aparece a 1.597 eV aproximadamente, puede asignarse inequívocamente a la recombinación de excitones libres [31,56] y su alta intensidad en la muestra Bi17 implica una alta calidad de la misma como ya se comentara anteriormente. En el cristal sin dopar se observa un pequeño hombro a 1.5969 eV que puede asignarse a esta emisión mientras que para la muestra más dopada la intensidad del espectro en dicha región es prácticamente nula.

La línea denotada como (D⁰-X) (Figura 6.19b) corresponde a una transición debida a una recombinación del tipo donor-excitón ligado [31,55]. Para caracterizar el único nivel donor encontrado (podría tratarse de más de uno pero en nuestras condiciones experimentales sólo somos capaces de distinguir uno), podemos determinar la energía de localización del excitón en el nivel donor (E_{loc}) según [31]:

$$E_{loc} = E_{DX} - E_x \quad \text{Ec. 6.3}$$

Una vez obtenida la energía de localización del excitón, Francou et al. han demostrado que sigue una relación lineal con la energía de ionización del donador (E_i) [31]:

$$E_i = 0.246 \cdot E_{loc} \quad \text{Ec. 6.4}$$

Estos dos parámetros E_{loc} y E_i son específicos de cada impureza donora y han sido estudiados y presentados para los donores más importantes en CdTe [31,57]. En la Tabla 6.13 se resumen todos estos parámetros para los niveles donores detectados en la presente Tesis, junto con un resumen de los principales niveles actualmente identificados en CdTe [31,57].

Donor	Parámetro			
	E (eV)	E_{loc} (meV)	E_i (meV)	Ref.
D⁰-X s/dopar	1.5928	3.71	15.08	Este trabajo
D⁰-X Bi17	1.5926	4.37	17.76	Este trabajo
D⁰-X Bi19	1.5929	3.57	14.51	Este trabajo
F_{Te}	1.59314	3.36	13.71	31
Ga_{Cd}	1.59309	3.41	13.83	31
Al_{Cd}	1.59305	3.46	14.04	31
In_{Te}	1.59302	3.48	14.08	31
Cl_{Te}	1.59296	3.54	14.48	31

Tabla 6.13. Parámetros que caracterizan los niveles donores obtenidos en el presente estudio en comparación con los reportados en la bibliografía.

A partir de la comparación de los parámetros de la Tabla 6.13 podemos en principio tentativamente asignar el nivel donador (D^0 -X) presente en la muestra sin dopar y en la fuertemente dopada con Bi (Bi19), a alguna impureza donora del material nativo, probablemente In, Al y/o Cl. De hecho, tanto Al como In están presentes como impurezas en concentraciones cercanas a 10^{15} át./cm³ en ambos cristales (ver Tabla 6.11). Además, si bien mediante la técnica que se ha utilizado para determinar las impurezas (ICP-MS) no se puede detectar Cl, generalmente dicha impureza está presente en CdTe [12,31,53 por ejemplo]. Por lo tanto para estas dos muestras las

emisiones debidas a niveles donores pueden asignarse a impurezas presentes en el material.

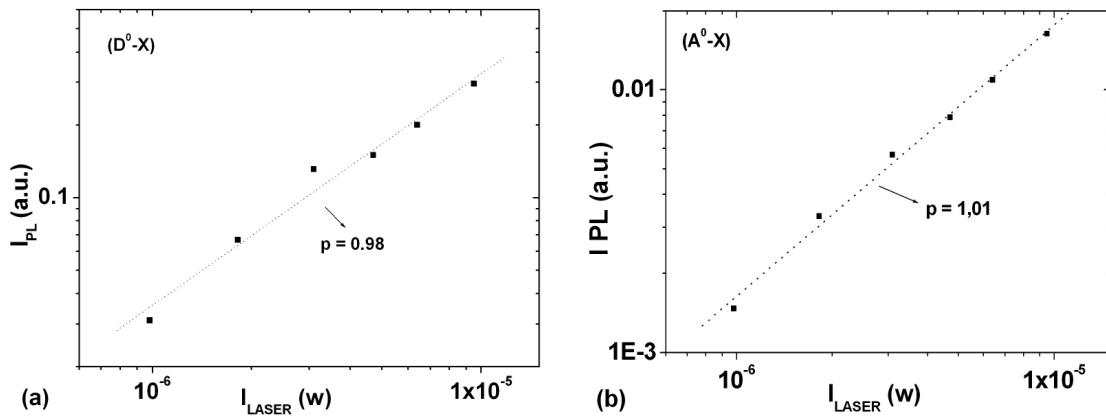
Sin embargo, en el caso de la muestra Bi17 los parámetros que definen la emisión (D^0-X) no coinciden con ninguno de los presentados en la Tabla 6.13. En particular la posición está desplazada hacia energías menores y la energía de ionización es bastante más elevada que para los otros casos (unos 3 meV en promedio). Esto indica que dicha emisión no proviene de ninguna de estas impurezas donoras, que por otra parte son las más importantes en el cristal y las que podrían explicar su origen. Además si tenemos en cuenta que la línea (D^0-X) en Bi17 es muy intensa (ver Figura 6.18a y Figuras 6.19) difícilmente una impureza minoritaria podría explicar este pico. Por lo tanto una hipótesis plausible es que la especie donora envuelta en esta emisión tenga una relación directa con el Bi. En este punto es arriesgado asegurar una estructura química para tal defecto, pero por ejemplo podría deberse a una especie donora del tipo: Bi_{Cd}^0 , aunque por supuesto es solo una asignación tentativa.

Continuando con el estudio de las emisiones más cercanas al band-gap, vemos que al menos pueden distinguirse tres picos correspondientes a recombinaciones mediadas por niveles aceptores (Figura 6.19b y Tabla 6.12). La emisión que domina los espectros de las muestras sin dopar y la Bi19 (A^0-X_2), seguramente está originada por impurezas aceptoras como el Na_{Cd} , Cu_{Cd} o Li_{Cd} [55,57-61], cuyos picos están en el rango de energías 1.5892-1.5896 eV. Además se observan dos emisiones asignables a recombinaciones en impurezas aceptoras a 1.5905 eV (A^0-X_1) y 1.5870 eV (A^0-X_3) aproximadamente, que probablemente la primera esté relacionada con la presencia de vacantes de Cd [55] y la segunda con el defecto Ag_{Cd} [60]. Todas estas impurezas están presentes en el material confirmando el origen de sus correspondientes emisiones.

Sin embargo, las emisiones de tipo (A^0-X) disminuyen drásticamente en intensidad para la muestra Bi17 (Figura 6.19b). Para explicar esto debemos tener en cuenta que de un espectro dominado por una emisión (A^0-X) para el material sin dopar, pasamos a uno casi puramente del tipo (D^0-X) para Bi17 y volvemos a uno muy similar al del puro para Bi19. Este cambio drástico en el espectro solo puede ser explicado mediante un cambio similar en la estructura de defectos superficiales. La explicación más aceptable en este caso, es pensar que en la muestra Bi17 el Bi ocupa posiciones de Cd formando el defecto Bi_{Cd}^0 , de carácter donador, que explica la fuerte emisión (D^0-X). Además el Bi desplazaría a las impurezas presentes en las posiciones de Cd (Na, Li, Cu, Ag), explicando también la drástica disminución de la intensidad de las emisiones asociadas a los defectos que forman. Estas se ubicarían en posiciones

intersticiales, o se segregarían junto con los precipitados de Te o en las fronteras de grano, inactivándose desde el punto de vista de la fotoluminiscencia. Para altas concentraciones del dopante (Bi19), aparentemente el Bi ya no ocupa posiciones de Cd, probablemente desplazándose a posiciones de Te, lo que explica la desaparición de la emisión (D^0-X) y la aparición de nuevo de todas las emisiones relacionadas con las impurezas aceptoras. De todas formas, más adelante se darán mayores evidencias de esto último, completando con otras caracterizaciones los diferentes comportamientos del Bi dependiendo de su concentración en CdTe.

Cabe acotar que se ha realizado un estudio con la temperatura y la intensidad del láser, pero que los resultados son difíciles de interpretar debido a que los picos se ensanchan para temperaturas mayores a 4 K y se superponen entre sí, dificultando el análisis de los mismos. De todas formas, con dichos estudios el resultado más importante es la confirmación del origen excitónico de las emisiones, hecho por supuesto que se sabía de antemano. Como ejemplo, siguiendo el procedimiento de Schmidt et al. [62], en las Figuras 6.20a y 6.20b se representa la evolución del logaritmo de la intensidad de los picos (D^0-X) de la muestra Bi17 y (A^0-X_2) de la muestra Bi19 respectivamente, con el logaritmo de la intensidad del láser. En ambos casos se obtiene una pendiente muy cercana a 1, confirmando el origen excitónico de las dos emisiones [62].

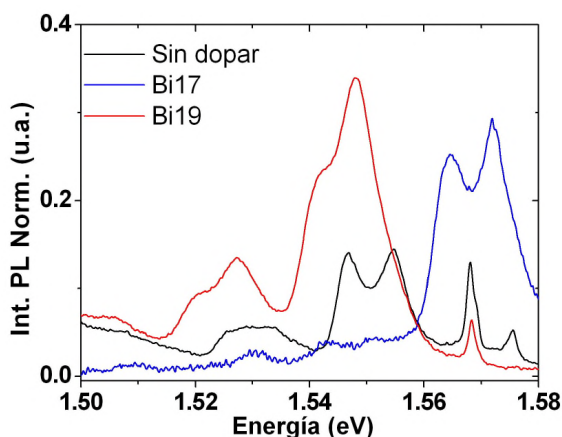


Figuras 6.20. Evolución del logaritmo de la intensidad de las emisiones (D^0-X) de la muestra Bi17 (a) y (A^0-X_2) de la muestra Bi19 (b) con el logaritmo de la intensidad del láser ($T = 4$ K).

Por lo tanto, mediante el estudio de la fotoluminiscencia de niveles superficiales en el rango de energías 1.58-1.60 eV, hemos demostrado que para bajas concentraciones de Bi aparece un nivel donador superficial que domina el espectro, y que probablemente esté relacionado con el dopante. Tentativamente se asigna a la

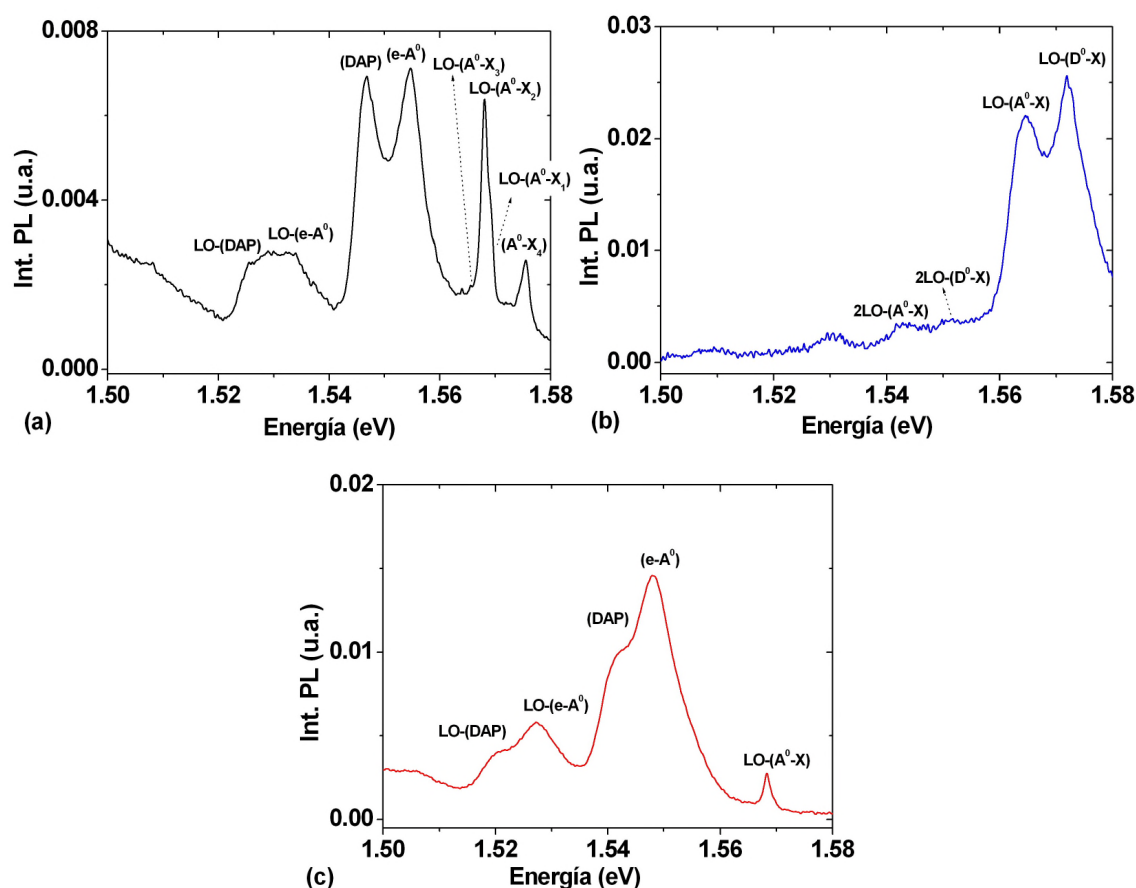
especie: Bi_{Cd}^0 , mediante la cual se explican los cambios relativos a los espectros de las muestras sin dopar y altamente dopadas con Bi.

Continuando con el estudio nos centramos ahora entre 1.50 eV y 1.58 eV. En la Figura 6.21 se representan comparativamente los tres espectros donde queda claro la complejidad de esa zona, formada fundamentalmente por las réplicas fonónicas de los picos excitónicos, superpuestas a recombinaciones de excitones entre niveles donores y aceptores (DAP), de electrones libres en niveles aceptores ($e\text{-A}^0$), de huecos libres en niveles donores ($h\text{-D}^0$), además de las conocidas emisiones TET (two-electron transition) que se originan en la transición de los electrones desde estados 1s a estados 2s, 3s, etc., antes de la recombinación del excitón [31]. Dada la complejidad del espectro y el gran número de emisiones, en las Figuras 6.22 se ha representado cada una por separado con la posible asignación de cada pico comentado anteriormente. En la Tabla 6.14 se recogen los parámetros más importantes de cada uno de dichos picos.



Figuras 6.21. Espectro de fotoluminiscencia en la región 1.50-1.58 eV para las tres muestras bajo estudio ($T = 4 \text{ K}$).

Entre el rango de energías 1.56-1.58 eV en los tres espectros de la Figura 6.21 se encuentran las réplicas fonónicas de las transiciones excitónicas descritas anteriormente además de nuevas emisiones que intentaremos indetificar. A continuación para mayor claridad se realiza primero un comentario general del espectro de cada muestra basándonos en las Figuras 6.21 y 6.22, y en la Tabla 6.14. Posteriormente entendidas las particularidades de cada uno, se comparan todos los espectros entre sí.



Figuras 6.22. Espectro de fotoluminiscencia en la región 1.50-1.58 eV para las tres muestras bajo estudio ($T = 4$ K): a – CdTe sin dopar, b – Bi17 y c – Bi19.

Sin dopar		Bi17		Bi19	
Emisión	Energía (eV)	Emisión	Energía (eV)	Emisión	Energía (eV)
A-X, X = ?	1.57556	LO-(D ⁰ -X)	1.57192	LO-(A ⁰ -X)	1.56832
LO-(A ⁰ -X ₁)	1.56901	LO-(A ⁰ -X)	1.5647	(e-A ⁰)	1.54817
LO-(A ⁰ -X ₂)	1.56810	2LO-(D ⁰ -X)	1.5512	(DAP)	1.54304
LO-(A ⁰ -X ₃)	1.56558	2LO-(A ⁰ -X)	1.5433	LO-(e-A ⁰)	1.52744
(e-A ⁰)	1.55492			LO-(DAP)	1.52158
(DAP)	1.54674				
LO-(e-A ⁰)	1.53264				
LO-(DAP)	1.52651				

Tabla 6.14. Principales emisiones extraídas de las Figuras 6.22 y su asignación tentativa.

CdTe sin dopar – Para el CdTe sin dopar, aparte de verse la réplica fonónica de las tres emisiones (A^0 -X) vistas en la Figura 6.19b, se observa un pico intenso a 1.57556 eV que probablemente se deba también a una recombinación de un excitón en un nivel aceptor, cuyo origen es desconocido [56] (Figura 6.22a). El valor obtenido en los tres casos de la energía del fonón es de aproximadamente 21 meV, es decir el valor aceptado comúnmente para el CdTe. La parte más notable del espectro es una banda centrada a 1.55 eV que claramente presenta dos componentes y cuya réplica fonónica se observa a 1.53 eV aproximadamente. Luego retomaremos la discusión sobre esta banda, ya que aunque está presente solo en el CdTe sin dopar y en la muestra Bi19, cambiando drásticamente de una a otra por lo que podría tener una relación directa con el Bi.

Bi17 – Para la muestra Bi17 aparentemente sólo se encuentran las réplicas fonónicas de todas las emisiones presentadas en la Tabla 6.12 (ver también Figura 6.22b). En este caso se detecta además hasta la segunda réplica de la emisión (D^0 -X) y probablemente la tercera también, indicando la excelente calidad de la muestra y la gran intensidad de esta emisión. Las réplicas fonónicas de las emisiones (A^0 -X) no pueden ser resueltas en este caso, apareciendo como un único pico que se indica en la Figura 6.22b y nuevamente se observa hasta la segunda réplica. Mediante todos los picos se obtiene una energía del fonón de también aproximadamente 21 meV.

Bi19 – Por el contrario, la muestra Bi19 reproduce aproximadamente el espectro del cristal sin dopar (Figura 6.22c). En este caso tampoco es posible separar las contribuciones independientes de las diferentes emisiones (A^0 -X) en el pico correspondiente a sus réplicas fonónicas. La banda compleja que observáramos anteriormente para el CdTe sin dopar, también tiene una estructura de dos picos, aunque desplazados a menores energías; observándose también sus correspondientes réplicas fonónicas en la propia Figura 6.22c. Centrémonos ahora en el estudio de la banda a 1.55 eV para la muestra sin dopar y para la muestra Bi19.

Existe cierta controversia acerca del origen y estructura de esta banda a 1.55 eV. La opción más probable, es que las dos emisiones correspondan (ambas emisiones se han señalado como e - A^0 y DAP en las Figuras 6.22a y 6.22c) a la superposición de una transición del tipo (e - A^0), más una transición del tipo (DAP). Se ha propuesto como aceptor para la transición (e - A^0) un complejo neutro formado por las vacantes de Cd con dos donores: $(V_{Cd}-2D)^0$; donde D podría ser Cl_{Te} o Al_{Cd} [63,64], o incluso Cu_i [32]. También se ha sugerido, que en el caso de CdTe dopado con los

elementos del grupo V (N, P, As y Sb), el aceptor corresponda al propio elemento en posición de Te [22,65]. Para caracterizar el aceptor envuelto en la transición del tipo (e-A⁰) (nuevamente ver los picos señalados como e-A0 en las Figuras 6.22a y 6.22c), podemos determinar su energía de ionización según [22,59,63]:

$$E_{e-A0} = E_g - E_{i-A} + \frac{kT_e}{2} \quad \text{Ec. 6.4}$$

Donde E_{e-A0} es la posición del pico, E_g es la energía de banda prohibida del CdTe ($E_g = 1.6062$ eV a 4 K), E_{i-A} es la energía de ionización del aceptor, k la constante de Boltzmann y T_e la temperatura de equilibrio del electrón libre, generalmente mayor que la temperatura de la muestra, que en nuestro caso (energía de excitación cercana al band-gap del CdTe) ambas temperaturas son prácticamente idénticas. Con la posición de los picos (e-A⁰) presentada en la Tabla 6.14, se determina la energía de ionización del aceptor (A⁰) involucrado en el defecto, para la muestra sin dopar y la Bi19, y en la Tabla 6.15 se resumen junto con los valores extraídos de la literatura para otros aceptores.

Aceptor	E_{e-A0} (eV)	E_i (meV)
A⁰ CdTe sin dopar	1.55492	51.4
A⁰ Bi19	1.54817	58.2
N_{Te}	1.550	56 [22]
P_{Te}	1.538	68.2 [22]
As_{Te}	1.514	92 [22]
Sb_{Te}	1.549	57 [65]
(V_{Cd}-Cl_{Te})⁰	1.556	49.5 [66]
(V_{Cd}-Al_{Cd})⁰	1.554	52.1 [63]

Tabla 6.15. Posición y energía de ionización de los diferentes aceptores que forman parte de la emisión (e-A⁰) a 1.55 eV.

El aceptor involucrado en la emisión (e-A⁰) para el material sin dopar podría ser asignado a impurezas normalmente presentes en CdTe, en particular a los complejos (V_{Cd}-Al_{Cd})⁰ o (V_{Cd}-Cl_{Te})⁰ [63,66]. Sin embargo, para la muestra Bi19 la energía de ionización del aceptor es muy alta para asignarla a cualquiera de estas dos especies,

siendo por lo tanto el aceptor envuelto de origen desconocido. Evidentemente, si comparamos la energía de ionización del defecto con la de los demás elementos del grupo V, en nuestro caso no sigue la tendencia de energía presentada por Molva et al. [22]. Esta misma discontinuidad ha sido observada para el Sb cuya energía de ionización es bastante menor a la esperada [65], sugiriendo que el valor obtenido para el Bi podría ser razonable. Por lo tanto, el aceptor envuelto en la transición ($e-A^0$) podríamos asignarlo a la especie: Bi_{Te}^0 .

Este aceptor (Bi_{Te}^0) origina además la banda (DAP) observada en el espectro 6.22c, donde se ha sugerido que el donador involucrado podría ser un donador superficial “hidrogenoide” [32], que no presenta importancia desde el punto de vista del dopado con Bi y por lo tanto no se profundizará en su estudio.

En todo caso, la ausencia de las emisiones ($e-A^0$) y (DAP) para la muestra Bi17 (ver Figura 6.22b), puede tener una importancia clave para entender los fenómenos de compensación en este material. Podemos asegurar que para bajas concentraciones de dopante, el Bi no ocupa posiciones de Te (defecto que origina dichas emisiones centradas a 1.55 eV) y que por lo tanto el dopante estaría en otra posición en la red. Dificilmente podemos pensar que un elemento tan voluminoso vaya a posiciones intersticiales, así que no es apresurado pensar que en tales condiciones el Bi ocupa posiciones de Cd, actuando como donador y originando la emisión (D^0-X) observada en las Figuras 6.19. Esta es la primera evidencia directa, y casi concluyente acerca del carácter anfótero del Bi en CdTe, que depende fundamentalmente de la concentración del mismo.

B. Estudio de banda a 1.4 eV

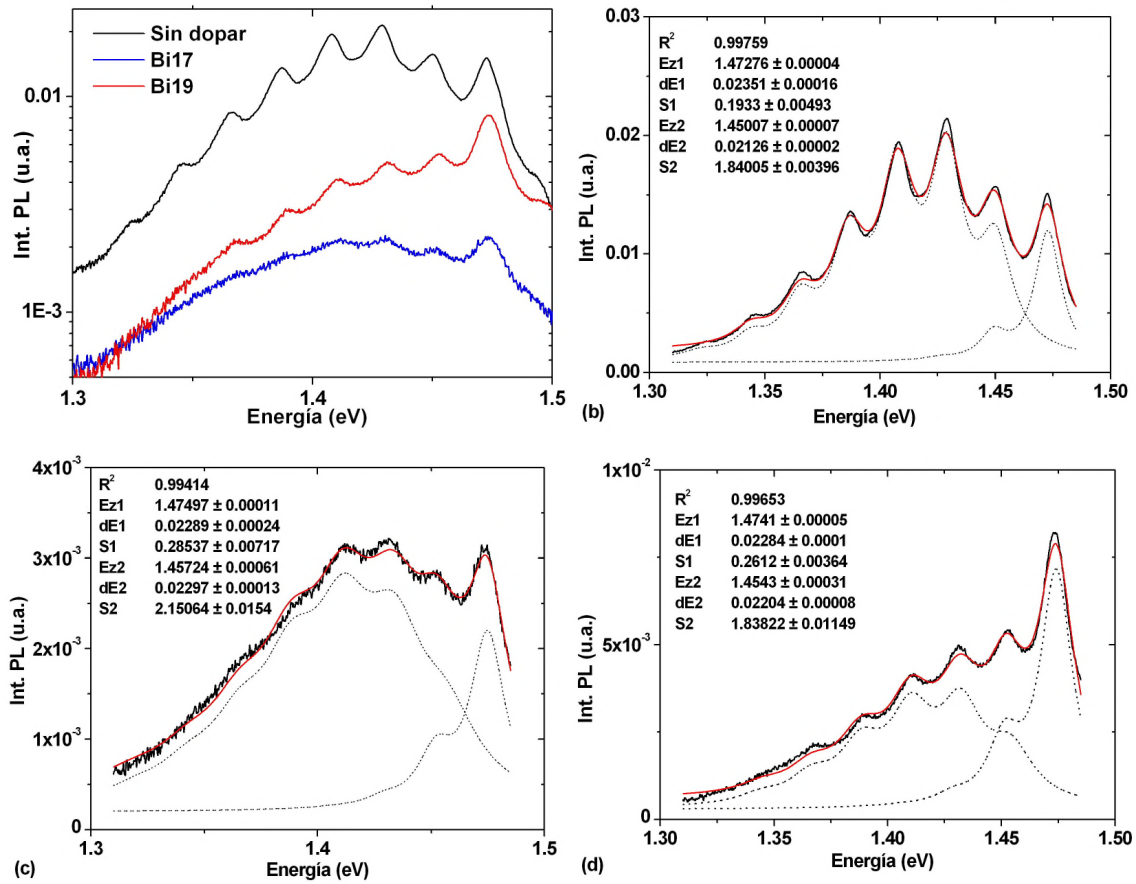
La siguiente región del espectro de interés está comprendida entre 1.3 eV y 1.5 eV, y genéricamente se le llama “banda a 1.4 eV”. En esta región se produce la superposición de varias contribuciones, a veces difícilmente separables. La más importante es el llamado centro A, que consiste en un complejo aceptor simplemente cargado, entre las vacantes de Cd y un elemento donador en posición de Te o en posición de Cd (por ejemplo: $(V_{Cd}-Cl_{Te})^-$ ó $(V_{Cd}-Ga_{Cd})^-$) [6,30,67,68 por ejemplo]. La banda de fotoluminiscencia originada a partir de este defecto tiene una estructura característica de una línea principal llamada línea de fonón cero (del inglés zero phonon line Z_0), seguida por hasta 6 ó siete réplicas fonónicas dependiendo de la impureza que la origine y de la calidad de la muestra, y que puede ser modelado por la ecuación de Huang-Rhys como ya se ha descrito en el apartado 4.3.2.9. Otras contribuciones a la fotoluminiscencia en esta región se deben a la recombinación de

excitones en defectos superficiales, en fronteras de granos y en dislocaciones [33,68,69], que generalmente se observan como una banda ancha cuya línea principal está a 1.47 eV, y que suele presentar poca o ninguna estructura secundaria (genéricamente a esta emisión se le ha llamado banda Y).

En la Figura 6.23a se presenta el espectro de fotoluminiscencia en general en la región de energía comprendida entre 1.3 eV a 1.5 eV. Cabe acotar que en la muestra Bi17 esta banda es muy poco intensa como se aprecia también en la Figura 6.18a. De hecho, en algunas partes del cristal bajo estudio ni siquiera llega a observarse y en los lugares donde se detecta presenta una estructura muy amortiguada. En nuestro caso, el ajuste de esta región del espectro a la ecuación de Huang-Rhys solo es posible teniendo en cuenta dos centros, las ya nombradas bandas Y y A. En las Figuras 6.23b, 6.23c y 6.23d se presentan los ajustes realizados teniendo en cuenta estas dos bandas y en Tabla 6.16 se compendian los parámetros más importantes extraídos de los mismos, además de la energía de ionización del complejo aceptor que forma parte de la banda A (ver apartado 4.3.2.9 y Ec. 6.1). A continuación discutiremos ambas contribuciones por separado.

Banda Y – En primer término nos referiremos a la banda centrada a 1.47 eV (Y) que se sospecha tiene origen en la recombinación de excitones en defectos estructurales tales como dislocaciones y sub-fronteras de grano [69-71], no teniendo en principio ninguna relación directa con las impurezas presentes en el material. Normalmente tiene una estructura de una línea principal, seguida de dos o tres réplicas fonónicas que se amortiguan rápidamente debido al bajo acople con los defectos de la red. Si observamos la Figura 6.23a, vemos que su intensidad es similar para las muestras sin dopar y Bi19, siendo muy baja para el Bi17. Tanto la distorsión introducida en la red cuando la concentración de Bi es elevada, como el incremento en la densidad de dislocaciones (evaluado mediante la densidad de etch pits en el apartado 6.2.1.1.), concuerdan con el incremento de la intensidad de esta emisión con el nivel de dopado con Bi. Tal conclusión no se puede extrapolar a la muestra sin dopar, dado que cabría esperar que la densidad de dislocaciones sea comparable a la de la muestra Bi17.

Nótese que en los tres casos el valor del parámetro de Huang-Rhys está en el rango 0.2-0.3, es decir es extremadamente bajo, indicando que el defecto que origina esta emisión tiene un muy bajo acople con la red. Por este motivo, y dado que es muy similar para los tres casos estudiados, seguramente está relacionada con defectos estructurales más que con una impureza en particular, y por supuesto no parece tener ninguna relación directa con el Bi.



Figuras 6.23. Espectro de fotoluminiscencia en la región 1.30-1.50 eV para las tres muestras bajo estudio (T = 4 K) (a). Ajuste a dos centros (línea roja) utilizando la ecuación de Huang-Rhys para el espectro de la muestra sin dopar (b), Bi17 (c) y Bi19 (d).

Banda	Parámetro	Muestra		
		Sin dopar	Bi17	Bi19
Y	E_{Z0} (eV)	1.4728	1.4750	1.4741
	E_F (meV)	23.51	22.89	22.84
	S	0.19	0.28	0.26
A	E_{Z0} (eV)	1.4501	1.4572	1.4543
	E_F (meV)	21.26	22.97	22.04
	S	1.84	2.15	1.84
	E_B (meV)	138.9	116.7	128.3

Tabla 6.16. Parámetros extraídos del ajuste de la banda a 1.4 eV a dos centros. E_{Z0} – línea principal de fonón cero, E_F – energía del fonón y S – parámetro de acople de Huang-Rhys.

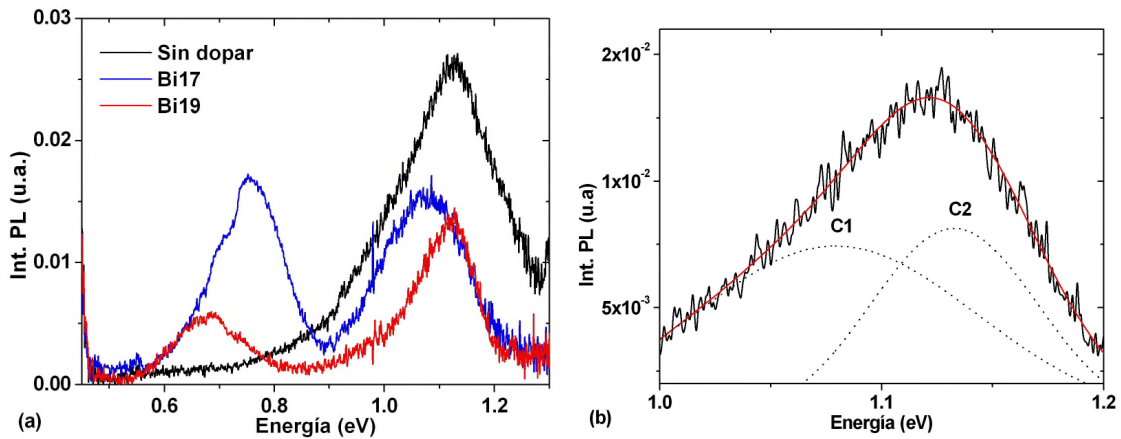
Banda A – Por el contrario, la segunda banda que se observa en esta región (banda A) experimenta ciertos cambios con el dopado. Los resultados son bastante similares para el cristal sin dopar y el Bi19, indicando que en dicho caso la impureza que la origina podría ser la misma. Si nos remitimos a la literatura [34], vemos que la presencia de In y/o Ga puede explicar en ambos casos la banda A (ver también apéndice 5), confirmando lo presentado en el estudio de las emisiones más superficiales, donde el donador que origina la transición (D^0-X) en las Figuras 6.19 también fue identificado como originado a partir de estas impurezas.

Para la muestra Bi17, los parámetros que caracterizan la banda A no pueden asociarse a impurezas como el Ga, In o Al, y aunque podría deberse al Cl [34], difícilmente esta impureza que previsiblemente está presente en muy bajas concentraciones, o incluso ni siquiera está presente explique la emisión. Más probablemente, si tenemos en cuenta el nivel donador superficial detectado en esta muestra a 1.59261 eV y que tentativamente asignamos a la especie Bi_{Cd}^0 , la banda A podría estar originada a partir de un complejo con una estructura del tipo: $(V_{\text{Cd}}-\text{Bi}_{\text{Cd}})^+$, al que se le asigna un número de Huang-Rhys de 2.15 y una energía de ionización de 116.7 meV.

C. Estudio de las emisiones correspondientes a centros profundos entre 0.45 eV y 1.3 eV

La última zona del espectro a estudiar es la comprendida en el rango de energías entre 0.45 eV hasta 1.3 eV. Aquí encontramos los picos correspondientes a centros profundos, por lo que podemos tener una primera idea acerca de la existencia y posición de los niveles cercanos a la mitad del band-gap. La Figura 6.24a muestra los espectros en esta región, destacándose dos emisiones en forma de bandas anchas: una centrada a 1.1 eV y presente en las tres muestras y otra centrada a 0.7 eV y presente solo en las muestras dopadas con Bi.

A continuación se realiza un comentario general sobre cada una de estas bandas, basándonos en los datos existentes en la bibliografía y en las particularidades para cada una de las muestras estudiadas: CdTe sin dopar, Bi17 y Bi19.



Figuras 6.24. a. Espectro de fotoluminiscencia en la región 0.45-1.30 eV para las tres muestras bajo estudio ($T = 4$ K) y b. deconvolución de la banda a 1.1 eV de la muestra Bi 19 en dos emisiones C1 y C2.

Banda 1.1 eV – La banda a 1.1 eV ha sido previamente asociada a defectos relacionados con el Te [72-74], aunque no se descarta que las vacantes de Cd también estén involucradas [75]. Presenta una estructura compleja formada por dos bandas superpuestas y centradas a aproximadamente 1.08 eV (C1) y 1.17 eV (C2) (ver deconvolución de la banda a 1.1 eV para la muestras Bi19 en la Figura 6.24b), que se sospecha tienen la misma composición química pero una estructura levemente diferente [76]. Se trata de dos transiciones tipo (DAP) que han sido extensamente caracterizadas, al menos para el caso del CdTe dopado con Cl [76], pero debido a que seguramente se originan a partir de defectos intrínsecos del material, los resultados pueden fácilmente extrapolarse con independencia del dopante utilizado.

La estructura más probable de este defecto tipo (DAP), para la componente a menor energía (C1) es: $(V_{Te}-Te_{i-O})$, es decir un complejo entre una vacante de Te como donador y un Te intersticial en sitio octaédrico como aceptor. Para la componente a mayor energía (C2) la estructura propuesta es muy similar, pero el aceptor sería un Te intersticial en sitio tetraédrico (Te_{i-T}) [76].

Obsérvese en la Figura 6.24a como la banda 1.1 eV tiene aproximadamente la misma forma para el CdTe sin dopar y para la muestra Bi19, exceptuando la variación en la intensidad. Fácilmente se pueden deconvolucionar en dos emisiones (C1 y C2) cuyas posiciones y anchos a mitad de altura (FWHM) se recogen en la Tabla 6.17 (ver nuevamente en Figura 6.24b la deconvolución). Por el contrario para la muestra Bi17, la banda a mayor energía (C2) parece estar ausente o al menos tener una intensidad muy baja.

Dado que la emisión relacionada con la emisión C2 no aparece en la muestra Bi17, podría implicar que de alguna forma el Bi está impidiendo que se forme el defecto: Te_{i-T} , es decir que el Te se desplace a sitios intersticiales tetraédricos. Para explicar esto último, podemos suponer que como el Bi ocupa posiciones de Cd en la muestra Bi17 como se ha demostrado anteriormente, debido a su gran volumen impide la formación del defecto Te_{i-T} ya que dicho defecto se forma en los intersticiales tetraédricos de Cd. Por otra parte, dado que en los intersticiales octaédricos solamente la mitad de los átomos corresponden al Cd, si el Bi ocupa dicho sitio la distorsión es bastante menor y por lo tanto no impide la entrada del Te en este tipo de intersticial.

Emisión	Característica	Muestra		
		Sin dopar	Bi17	Bi19
Banda 1.1	Posición C1 (eV)	1.085	1.066	1.063
	FWHM C1 (meV)	209	151	126
	Posición C2 (eV)	1.131	---	1.127
	FWHM C2	147	---	78
Banda 0.7	Posición (eV)	---	0.7558	0.6842
	FWHM (meV)	---	122	124

Tabla 6.17. Parámetros extraídos de las bandas 1.1 eV y 0.7 eV. C1 – componente de la banda 1.1 eV a baja energía y C2 componente a alta energía.

En el caso de la muestra Bi19, como el Bi en principio ocupa posiciones de Te, esto significa que no distorsiona los sitios intersticiales tetraédricos rodeados de Cd y por lo tanto no impide la formación del defecto: Te_{i-T} . Por supuesto que para el material sin dopar este problema no existe y ambos sitios intersticiales están disponibles.

Banda 0.7 eV – La última emisión a estudiar es la que se observa a aproximadamente 0.7 eV para las muestras Bi17 y Bi19. Su ausencia en el CdTe sin dopar indica que está estrechamente relacionado con el dopante y, o bien se debe a un defecto que involucra al Bi, o está inducido por la incorporación del mismo en la red. Este tipo de nivel profundo generalmente no se observa en CdTe mediante fotoluminiscencia ya sea dopado con donores superficiales como el In o Cl, o con donores profundos como el Ge [4,8,12]. Si observamos la posición y la forma del pico para ambas muestras, queda claro que existen diferencias significativas y que

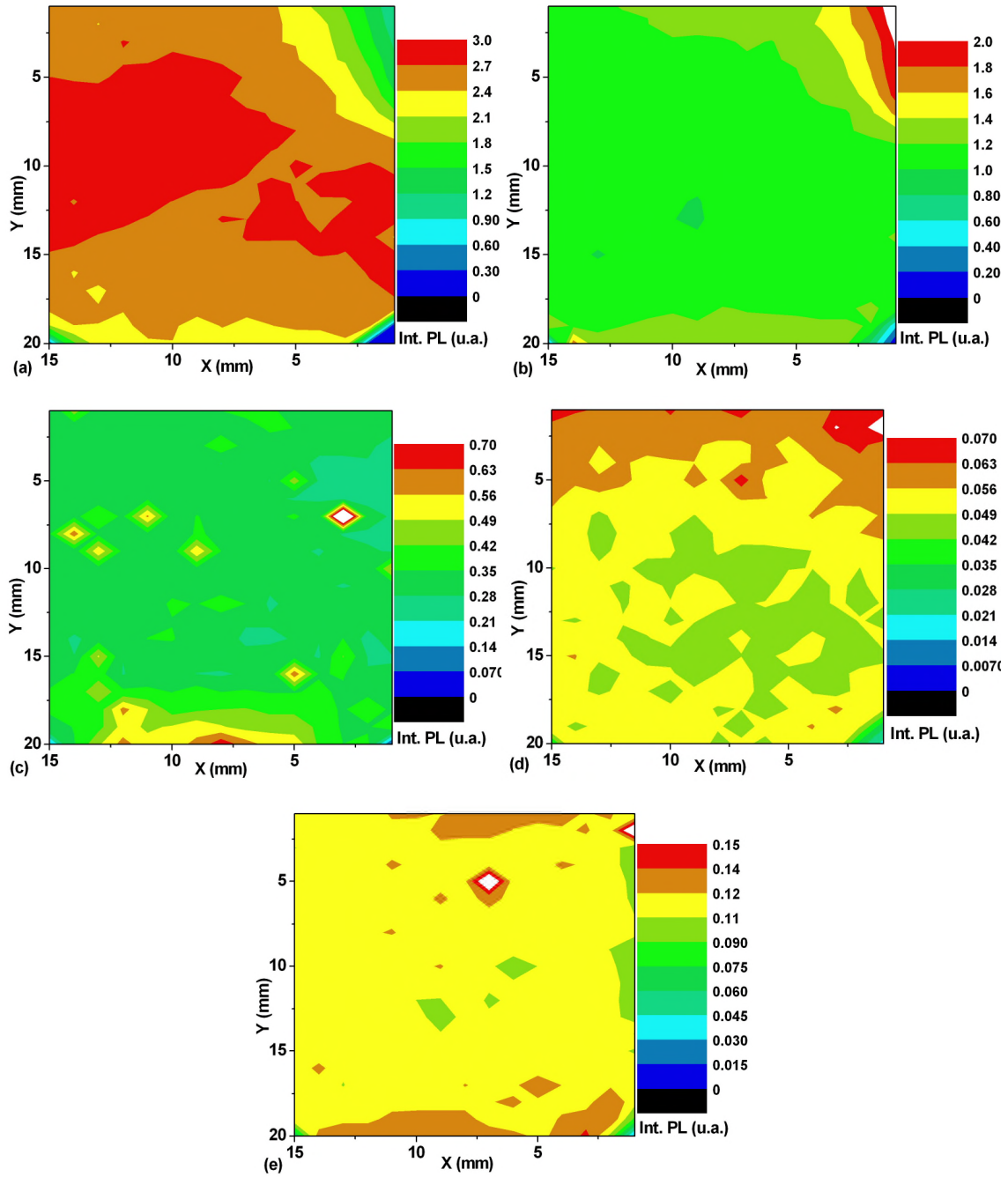
entonces no podemos considerar que se trate del mismo centro. Este tipo de centros profundos puede tener una importancia clave en la compensación eléctrica del material, por lo que será fundamental su estudio en el resto de la Memoria [77].

Por lo tanto, el estudio de la región comprendida entre 0.45 eV y 1.3 eV mediante fotoluminiscencia, indica que el Bi al menos tiene efectos sobre la formación de defectos intrínsecos, como se dedujera a partir de la banda a 1.1 eV. La distorsión que produce en la red dado su gran volumen, impide al menos en parte, que ciertos átomos (en particular el Te), ocupe posiciones intersticiales tetraédricos rodeados de Cd. Además, se observa un centro profundo a 0.7 eV que parece estar asociado al Bi y que tiene una estructura simple, es decir que está formado por una única emisión. En los siguientes capítulos utilizando Photo Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS) y Thermoelectric Effect Spectroscopy (TEES) se estudiarán en profundidad estos centros.

D. Topografía de fotoluminiscencia

Para finalizar presentaremos el estudio de topografía de fotoluminiscencia para las distintas emisiones que se han discutido previamente. Con esto se pretende evaluar su distribución que es útil como parámetro de calidad de las muestras y además por supuesto, la comparación directa en los siguientes apartados con los estudios de topografía de resistividad y de fotoconductividad nos dará información de primera mano acerca de la importancia de cada uno de los centros en ambos procesos.

Bi17 – En las Figuras 6.25 se puede observar la distribución espacial de las emisiones (D^0-X), ($LO-D^0X$), ($LO-A^0X$), la banda 1.1 eV y la banda a 0.75 eV para la muestra Bi17. Destaca la alta uniformidad en todas las topografías indicando una distribución uniforme de estas y confirmando la alta calidad de la muestra, en total acuerdo con el estudio de calidad cristalina presentado en el apartado 6.2.2.1.

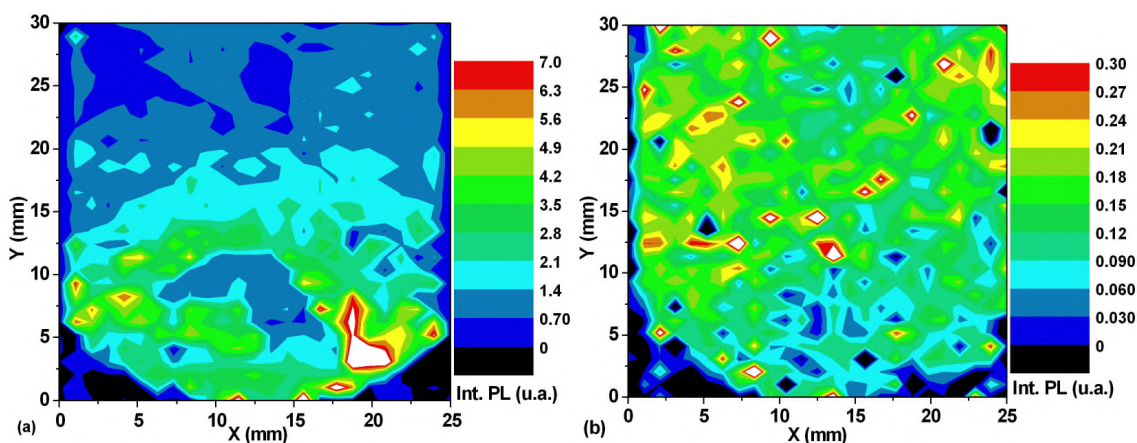


Figuras 6.25. Topografía de fotoluminiscencia de la muestra Bi17 para las emisiones (D^0 -X) (a), (LO - D^0 X) (b), (LO - A^0 X) (c), banda 1.1 eV (d) y banda 0.75 eV (e) ($T = 6$ K).

Nótese como en el extremo superior e inferior de la muestra, la emisión (A^0 -X) se incrementa mientras que la intensidad de la (D^0 -X) disminuye. Ateniéndonos a consideraciones de compensación eléctrica, la resistividad eléctrica debería disminuir en ambos extremos debido a que esta última emisión está relacionada con los donores que en parte pasivan los aceptores residuales. En cuanto a la banda 1.1 eV su distribución es la menos uniforme incrementándose su intensidad hacia el final del

crystal. Esta emisión se sospecha tiene un importante papel en la fotoconductividad en cristales dopados con Ge [12], por lo tanto prestaremos especial atención a su distribución cuando la comparemos con la de la foto-sensibilidad. Por último la banda a 0.75 eV se distribuye muy uniformemente en el cristal, a excepción del principio del mismo donde su intensidad es mayor. Esto podría estar relacionado con la mayor concentración de Bi en esta zona, como se observara en la Figura 6.17 en caso que el nivel profundo tuviera relación con el dopante.

Bi19 – La muestra Bi19 tiene un deterioro significativo en la distribución de las emisiones como queda claro en las Figuras 6.26. En particular el pico (A^0-X) es muy intenso en la parte inferior de la muestra disminuyendo drásticamente hacia el final. La banda a 1.4 eV, que como vimos combinaba una contribución debida a la recombinación en dislocaciones y al centro A debido a impurezas donoras como el In o el Ga, se distribuye uniformemente en toda el área, probablemente debido a un efecto similar de las dislocaciones. Este deterioro en las propiedades ópticas y estructurales debería reflejarse en las propiedades eléctricas y fotoconductoras del material.



Figuras 6.26. Topografía de fotoluminiscencia de la muestra Bi19 para las emisiones (A^0-X) (a) y la banda a 1.4 eV (b) ($T = 6$ K).

En resumen, mediante este estudio de fotoluminiscencia se llega a la conclusión que el Bi muy probablemente tiene un comportamiento anfótero en CdTe. Para bajas concentraciones, el Bi ocupa posiciones de Cd introduciendo un nivel donador superficial (Bi_{Cd}), observándose además un nivel profundo que podría estar relacionado con el dopante. Para altas concentraciones, el Bi parece ocupar posiciones de Te introduciendo un nivel aceptor (Bi_{Te}) caracterizado mediante la banda a 1.55 eV. Además, el estudio de la banda a 1.4 eV apoya estas observaciones. Para

estas concentraciones cercanas a 1×10^{17} át./cm³, el Bi actúa como donador de carga jugando un papel fundamental en la compensación eléctrica y abriendo un camino para la explicación de la alta resistividad observada en el material.

6.2.2.2. Absorción Óptica

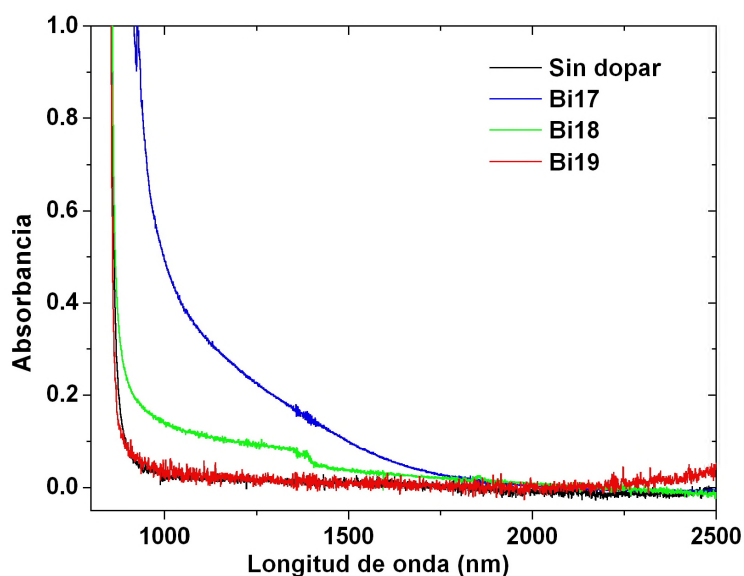
Continuando con el estudio de las propiedades ópticas en la Figura 6.27 se presentan los espectros de absorción óptica a temperatura ambiente para cuatro muestras diferentes: una sin dopar y tres con concentraciones crecientes de Bi (Bi17, Bi18 y Bi19). El espectro en el caso del CdTe sin dopar, está dominado por un borde de absorción que se origina a partir de las transiciones Inter-banda comenzando a incrementarse la absorbancia a partir de 1.45 eV (854 nm).

Comencemos discutiendo el caso de la muestra **Bi17**. La primera observación importante es que el borde de absorción se desplaza significativamente a menores energías (880 nm equivalentes a 1.409 eV) y además hay un notable incremento en la absorbancia con respecto a la muestra sin dopar, desde el borde de absorción hasta 1750 nm (0.71 eV). Debemos por lo tanto encontrar una explicación a estos dos fenómenos observados en el espectro de absorción de la muestra Bi17.

El desplazamiento del borde de absorción a menores energías puede ser tentativamente asignado a la presencia del centro profundo a 0.7558 eV que se detectara en fotoluminiscencia. Sin embargo en CdTe dopado con donores profundos como el V, donde se observa una fuerte absorción entre 900-1800 nm debido a la presencia de estos centros, no se constata este efecto [78,79]. Por lo tanto debemos suponer que el centro profundo no es el responsable en el desplazamiento en el borde de absorción.

Para intentar encontrar una explicación a este fenómeno, podemos tener en cuenta que un efecto análogo se ha observado en partículas de Au inmersas en matrices de óxidos (MgO por ejemplo) [80]. Este fenómeno se ha interpretado en base a un modelo donde la transferencia de carga entre pequeños agregados de Au y vacantes catiónicas del óxido sería la causante de este desplazamiento óptico [80,81]. Hemos visto utilizando espectroscopia Raman y difracción de rayos X, que la sub-red de Te parecía ser la más afectada por la incorporación de Bi, el cual al ocupar posiciones de Cd, forzaría a los átomos de Te vecinos a acercarse formando un dímero. Teniendo en cuenta el efecto observado por la absorción de los agregados de Au [80,81], podemos tentativamente explicar el efecto del fuerte desplazamiento en el borde de absorción debido a la presencia en nuestro caso de agregados de Te.

Por otra parte cuando la concentración de Bi aumenta, el dopante tiende a ocupar posiciones de Te en vez de posiciones de Cd, tal y como se explicara en el apartado anterior, forzando la destrucción de los agregados de Te. En la última parte de este Capítulo se presentará el supuesto mecanismo de formación de los dímeros de Te.



Figuras 6.27. Espectros de absorción óptica a temperatura ambiente. Bi17 – concentración de Bi 2.5×10^{17} át./cm³, Bi18 – concentración de Bi 1×10^{18} át./cm³, y Bi19 – concentración de Bi 8×10^{18} át./cm³. El espesor de las muestras es de 5 mm.

Como dijimos anteriormente, el segundo cambio importante en el espectro de la muestra Bi17 respecto al del CdTe sin dopar, es el incremento en la absorbancia desde el borde de absorción hasta 1700 nm aproximadamente (ver nuevamente la Figura 6.27). Este tipo de absorción es típica de centros profundos [78,79], por lo que podemos asegurar que la muestra Bi17 tiene un centro profundo a 0.71 eV. Dado que se encuentra a la misma energía que el centro profundo determinado mediante fotoluminiscencia (ver Tabla 6.17 y Figura 6.24a), podemos interpretar que se trata del mismo centro.

Sin embargo, a diferencia de lo observado para otros dopantes como el V [78,79] donde la absorción de centros profundos está caracterizada por una banda bien definida, nosotros observamos una absorción monótona creciente en todo el rango de longitudes de onda. Esto indica que esta absorción se debe a la transición entre un estado localizado y un estado extendido (por ejemplo la banda de conducción), y no a la transición entre dos estados localizados como es el caso de las

bandas 1.1 eV y 1.4 eV por ejemplo [75]. Por lo tanto este centro profundo no es una banda compleja del tipo (DAP), sino un centro de recombinación que interactúa fuertemente con las bandas.

Obsérvese además en la propia Figura 6.27 que al incrementarse la concentración de Bi, el espectro cambia drásticamente hasta hacerse prácticamente idéntico al del CdTe sin dopar para la muestra Bi19. La desaparición del desplazamiento en el borde de absorción, según nuestro razonamiento anterior, estaría vinculada a la desaparición y/o modificación de los agregados de Te. Por otra parte, la disminución de la absorbancia en la región entre 1000-1750 nm puede ser atribuida al cambio en el tipo de centros profundos existentes en las muestras Bi17 y Bi19, como fue sugerido en los estudios de fotoluminiscencia (ver Figura 6.24a). Es más, los espectros de absorción óptica confirman que ambos centros profundos no pueden ser el mismo, ya que presentan no solo diferencias en la posición en energías (ver nuevamente Figura 6.24a), sino también en sus propiedades ópticas fundamentales.

El centro profundo entonces, en caso de confirmarse la alta resistividad de las muestras Bi17, jugaría un papel fundamental en fijar el nivel de Fermi en el centro del band-gap para alcanzar el estado semiaislante [77].

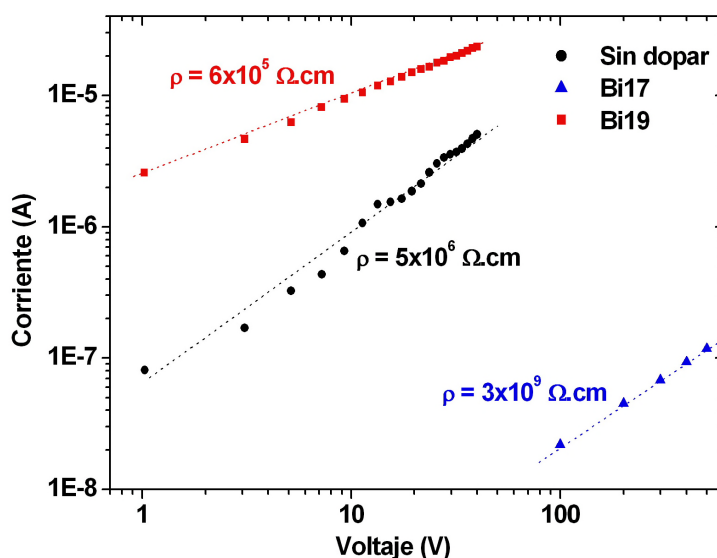
6.2.3. Caracterización eléctrica

El efecto del Bi en las propiedades ópticas del CdTe permite especular sobre las probables propiedades eléctricas. A continuación se presentan los resultados del estudio de la resistividad eléctrica en función de la concentración del Bi y de la distribución de la misma a lo largo del cristal.

6.2.3.1. Características I-V: dependencia de la resistividad eléctrica con la concentración de Bi.

A partir de la característica I-V, en caso que el dispositivo cumpla con la Ley de Ohm podemos estimar la resistividad eléctrica del material según lo descrito en la sección 4.3.3.1. La obtención de contactos óhmicos en CdTe con conductividad tipo p es todo un desafío tecnológico, principalmente cuando el material presenta resistividad eléctrica en el rango 10^2 - $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, debido a la inusualmente alta función de trabajo de la superficie del semiconductor ($\sim 5.97 \text{ eV}$ [82]). Por ello, para obtener un contacto óhmico se necesita que el metal tenga una función de trabajo de ese orden, siendo el Au, Pd y Pt los candidatos naturales.

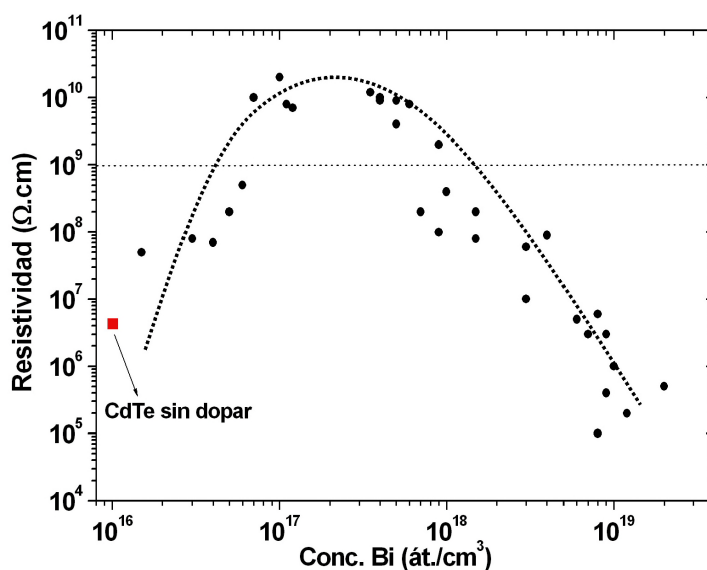
En la Figura 6.28 se presentan tres curvas I-V para dispositivos construidos a partir de las muestras estudiadas previamente utilizando contactos de Au. En los tres casos se verifica la Ley de Ohm y por lo tanto se puede estimar la resistividad.



Figuras 6.28. Características I-V para una muestra sin dopar y dos dopadas con diferentes concentraciones de Bi (Bi17 – $2.5 \times 10^{17} \text{ át./cm}^3$ y Bi19 – $8 \times 10^{19} \text{ át./cm}^3$).

La muestra Bi17 es indudablemente semi-aislante, presentando una resistividad tres órdenes de magnitud mayor que el CdTe sin dopar y comparable a los valores más altas reportadas en la literatura, confirmando que el CdTe:Bi puede ser un excelente candidato para todas las aplicaciones del material que requieren alta resistividad eléctrica [1,4-9,12,13,17,18,51-53,79]. Cuando la concentración de Bi aumenta a valores cercanos a 10^{19} át./cm³ (Bi19), la resistividad parece disminuir drásticamente entre tres y cuatro órdenes de magnitud. Un cambio tan profundo sólo puede explicarse por una modificación comparable en la estructura de defectos del material, que será objetivo de estudio en el resto del presente capítulo, valiéndonos por supuesto de todos los resultados ya presentados.

La Figura 6.29 confirma la fuerte dependencia de la resistividad con la concentración de Bi. El estudio refleja el análisis de más de 30 cristales, e indica que en el rango de concentración de Bi entre 5×10^{16} - 9×10^{17} át./cm³ se obtiene CdTe semi-aislante con resistividad mayor a 10^9 Ω.cm. Esta Figura representa uno de los resultados claves en la presente Tesis, indicando que en un amplio rango de concentración del dopante existe una compensación adecuada, y que por lo tanto el Bi está introduciendo un nivel donador que explica el estado de alta resistividad eléctrica.



Figuras 6.29. Evolución de la resistividad eléctrica con la concentración de Bi a temperatura ambiente. La línea punteada es solo a efectos de guía visual.

Típicamente para cristales dopados con donores superficiales como el In, Ga ó Cl, la compensación eléctrica se da en un estrecho margen de concentración del dopante, que viene definido principalmente por el balance total de impurezas en el

material (ver apartado 3.3). Cuando se dopa el CdTe con un donor profundo como el Ge, Sn o V, se obtiene material semi-aislante en un rango mucho más amplio de concentraciones dado que la dependencia de estas dos variables es mucho menor [8,12,77] (ver nuevamente apartado 3.3). Podemos sospechar entonces que el nivel profundo necesario para explicar la alta resistividad está relacionado con el Bi, ya sea directamente porque el dopante forma parte de la estructura del defecto, o indirectamente porque el Bi induce a su formación. Dilucidar estos resultados es el punto clave para entender los procesos de compensación eléctrica en CdTe dopado con Bi.

6.2.3.2. Contactless Resistivity Mappings (CoReMa): estudio de la uniformidad en la resistividad eléctrica del material.

Tecnológicamente no solo es interesante que el CdTe sea semi-aislante, sino que la alta resistividad se mantenga a lo largo de prácticamente todo el cristal. Esta es una de las razones por las que el dopado con donores profundos se ha extendido, debido a que es posible obtener un lingote prácticamente semi-aislante en todo el volumen, mientras que para el material dopado con donores superficiales generalmente sólo el 20-40 % del lingote presenta alta resistividad [8], como se demostró en el Capítulo 3, sección 3.3.

En primera instancia se presenta en la Figura 6.30 la distribución de la resistividad eléctrica a lo largo de una muestra cortada paralelamente a la dirección de crecimiento, con una concentración promedio de dopante de 5×10^{16} át./cm³ (la concentración es un promedio entre 6 muestras tomadas de diferentes partes del lingote). Para una concentración tan baja de Bi, se obtiene una resistividad promedio de 2×10^8 Ω.cm que correlaciona con lo presentado en la Figura 6.29. La uniformidad en la resistividad es baja, indicando probablemente que en muchas zonas del cristal la concentración del Bi también es demasiado baja, como para obtener una compensación adecuada.

Por el contrario cuando se incrementa la concentración de Bi hasta 4×10^{17} át./cm³ se obtiene una distribución de la resistividad altamente uniforme (ver Figuras 6.31a y 6.31b para muestras cortadas perpendicular y paralelamente a la dirección de crecimiento). Si promediamos los valores en toda el área (nótese que se está estudiando un área de 2.8 cm² y de 3.5 cm² en cada caso), se determina un valor de $(7.5 \pm 2.5) \times 10^9$ Ω.cm y $(7.5 \pm 2.7) \times 10^9$ Ω.cm respectivamente para las Figuras 6.30b y 6.31b.

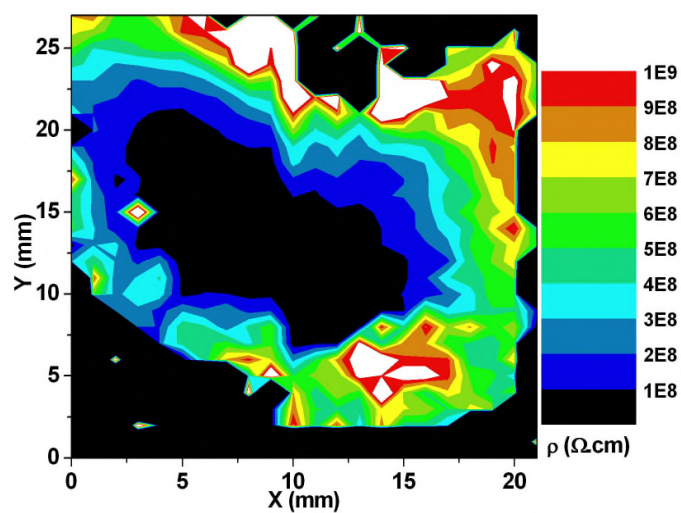
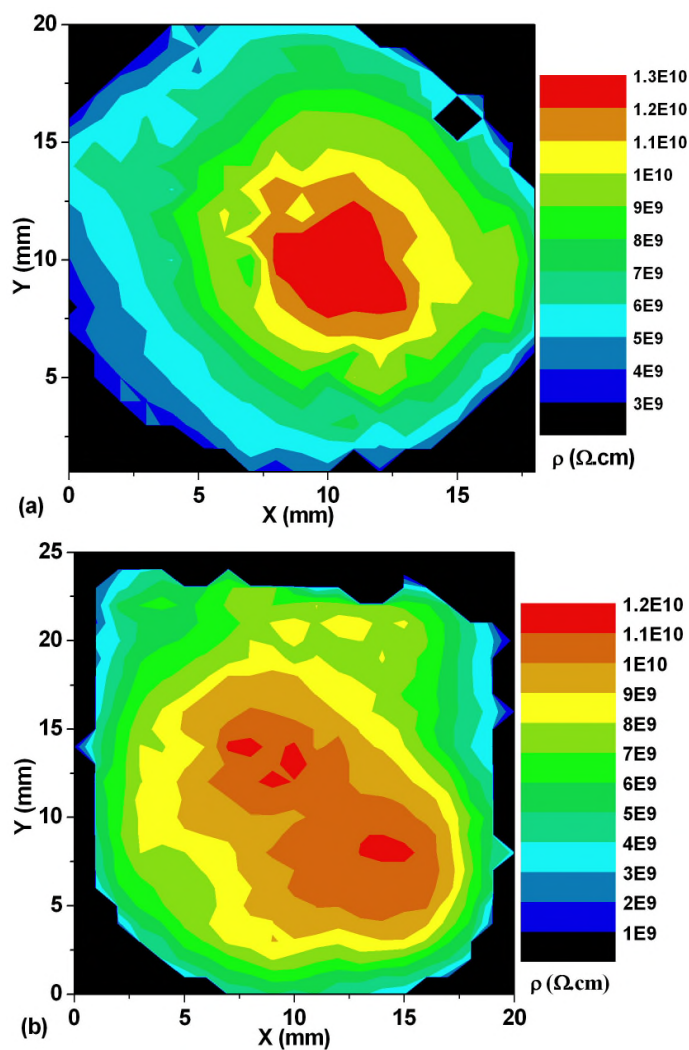


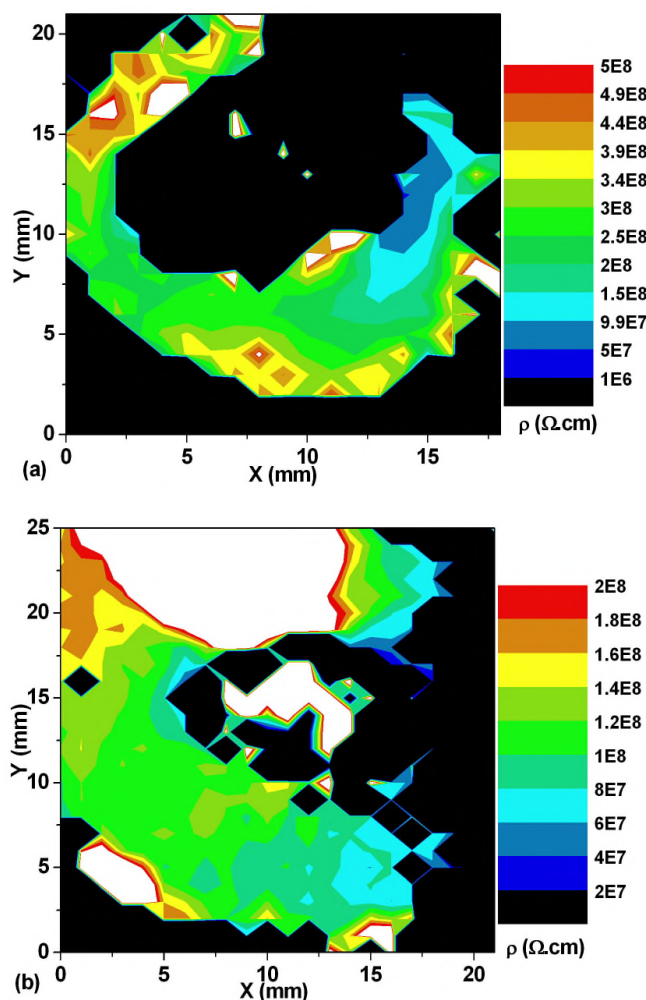
Figura 6.30. Distribución de la resistividad para una muestra con concentración promedio de Bi de 5×10^{16} át./cm³.



Figuras 6.31. Distribución de la resistividad para una muestra con concentración promedio de Bi de 4×10^{17} át./cm³. a – cortada perpendicularmente y b – paralelamente a la dirección de crecimiento.

Las excelentes propiedades eléctricas del material se ven reflejadas tanto en su alta resistividad, como en la uniformidad de su distribución (como información la muestra de la Figura 6.31b se corresponde con el estudio de distribución de impurezas presentado en la Figura 6.17). Estas dos características juntas son extremadamente difíciles de obtener en CdTe dopado con otros elementos como In, Cl, Ge o Sn [4,8,9,12,13].

Tanto la alta resistividad como la uniformidad de la misma vuelven a perderse si continuamos incrementando la concentración de Bi, como puede apreciarse en las Figuras 6.32. La concentración real de Bi es difícil de medir en este caso dada la presencia de precipitados e inclusiones del dopante, pero se estima en aproximadamente 2.5×10^{18} át./cm³. Nuevamente los valores de resistividad se corresponden con los valores presentados en la Figura 6.29.



Figuras 6.32. Distribución de la resistividad para una muestra con concentración promedio de Bi de 2.5×10^{18} át./cm³. a – cortada perpendicularmente y b – paralelamente a la dirección de crecimiento.

Se confirma por tanto el estado de alta resistividad de CdTe para concentraciones de Bi en el entorno de 10^{17} át./cm³. Este estado semi-aislante debería estar estrechamente vinculado al nivel donador superficial (D^0-X), observado mediante fotoluminiscencia en este tipo de muestras (ver Figura 6.18a y Tabla 6.12). Además el nivel profundo presentado en las Figuras 6.24 y 6.25, a 0.71 eV debería también tener un papel decisivo en fijar el nivel de Fermi en el centro del band-gap. Por este motivo, el estudio de ambos centros es de importancia clave para comprender las propiedades eléctricas del material.

De los resultados y comentarios presentados en estos dos últimos apartados podemos concluir entonces que el Bi induce un estado de semiaislante en CdTe, con excelentes características en cuanto a la muy alta resistividad alcanzada y su distribución uniforme, que intentaremos explicar en el resto del capítulo.

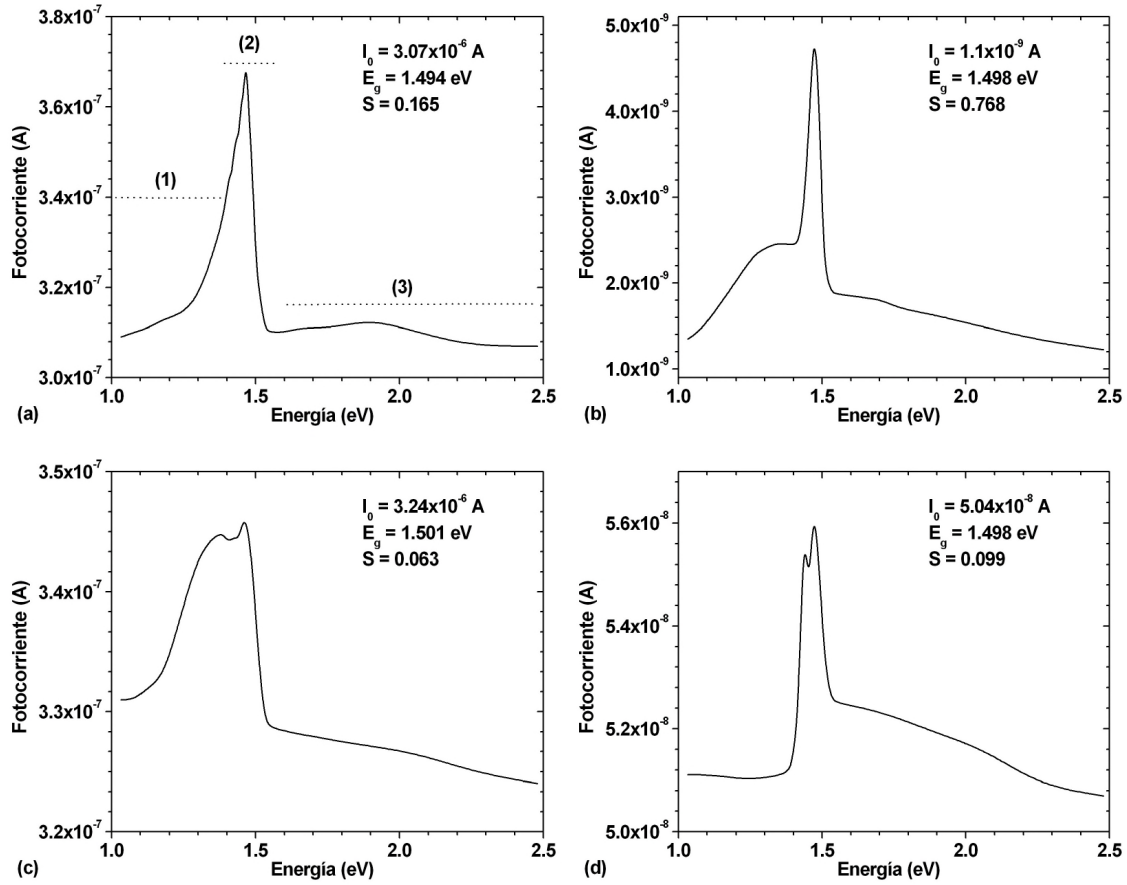
6.2.4. Propiedades fotoconductoras del CdTe:Bi

El estudio de las propiedades fotoconductoras nos dará información acerca de la sensibilidad del material a la radiación, el valor de band-gap, la presencia y propiedades de centros profundos fotoconductoras y las propiedades de transporte de cargas del material. Es decir, obtendremos valiosos resultados a la hora de despejar nuestro camino hacia el entendimiento de la estructura de defectos del CdTe:Bi. En los siguientes apartados se estudiarán las propiedades fotoconductoras del material en función de la energía de la fuente de excitación, del campo eléctrico aplicado a la muestra y de la longitud de onda de una fuente secundaria de excitación con valores mayores al del band-gap. Además se estudiará la topografía de la fotoconductividad con el objetivo de comprender su distribución y vinculación con las propiedades eléctricas y composicionales del material.

6.2.4.1. Dependencia de la fotoconductividad con la energía de la fuente de excitación.

La fotoconductividad en función de la energía de la fuente de excitación para las muestras sin dopar, Bi17 y Bi19 se presentan en las Figuras 6.33a, 6.33b y 6.33c respectivamente (es necesario indicar que estas muestras son las mismas cuya característica I-V se presentó en la Figura 6.27). Además en la Figura 6.33d se presenta el espectro de una muestra sin dopar, estequiométrica, de muy alta pureza y alta resistividad ($\rho = 2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, que llamaremos Bg23 desde ahora), gentileza del Dr. Zappettini del IMEM de Parma, cuyas propiedades estructurales, composicionales, ópticas y eléctricas han sido extensamente estudiadas, pero de la que no se disponen datos sobre sus características fotoconductoras [51-53,69].

La muestra Bg23 ha sido preparada a partir de un control estricto de la estequiometría del material, con un nivel de impurezas extremadamente bajo, que no está dopada y que presenta alta resistividad. Este estado semiaislante se ha explicado mediante la presencia de un centro donador profundo que fija el nivel de Fermi en el centro del band-gap, localizado a $E_C - (0.76-0.79) \text{ eV}$ y asignado a un defecto relacionado con la estequiometría, presumiblemente Te_{Cd} [83,84]. Se sospecha además que este centro está presente también en el CdTe dopado con donores superficiales [4,8,9]. Por lo tanto puede ayudarnos de aquí en adelante a para comparar el centro profundo presente en esta muestra con el que explicaría la alta resistividad en las muestras dopadas con Bi.



Figuras 6.33. Foto-corriente en función de la energía de la fuente de excitación para la muestra sin dopar (a), Bi17 (b), Bi19 (c) y Bg23 (d). Los espectros fueron tomados a 300 K.

En general se puede dividir el espectro de fotoconductividad en tres regiones: la primera comprendida entre 1.0 eV y 1.4 eV donde se recogen la contribución a la fotoconductividad de los centros profundos (1), la segunda comprendida entre 1.4 eV y 1.55 eV donde se observa la contribución de las transiciones banda-banda y de defectos muy superficiales (2), y finalmente la región entre 1.55 eV y 2.4 eV que podría utilizarse para identificar estados degenerados en semiconductores muy dopados (3) (ver Figura 6.33a donde se presenta esta división). Nótese que en los espectros se detallan los parámetros extraídos de su análisis teórico, incluyendo: la corriente en oscuridad (I_0), el band-gap (E_g) (ver sección 4.3.4.1) y la sensibilidad a la luz (foto-sensibilidad S) definida como:

$$S = \frac{I_{MÁX} - I_0}{I_{MÁX}} \quad \text{Ec. 6.5}$$

Donde $I_{MÁX}$ es la foto-corriente en el máximo correspondiente al foto-pico. Evidentemente cuanto más próximo a 1 sea el valor de S , mayor es la sensibilidad del material. Pasemos entonces a analizar cada una de las zonas definidas en la Figura 6.33a.

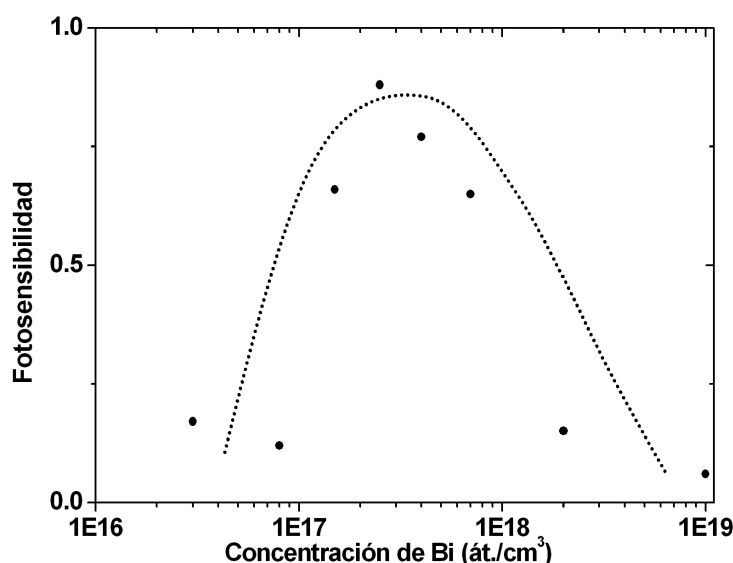
Zona (1) – Si analizamos la zona a menores energías de 1 a 1.4 eV, vemos que la contribución que asignamos a centros profundos es muy importante para los cristales dopados (Bi17 y Bi19), baja para el cristal sin dopar y prácticamente nula para Bg23. Si recordamos que la muestra Bg23 tiene un centro profundo asignado al defecto Te_{Cd} , es indudable que este nivel presenta una fotosensibilidad muy baja ya que prácticamente no contribuye a la fotoconductividad; por lo tanto se puede asegurar que el centro profundo que presentan la muestra Bi19 y principalmente la Bi17, no es el mismo que el reportado para la muestra Bg23. Esto abre una nueva perspectiva en cuanto a la necesidad de un estudio de este tipo de niveles profundos en las muestras de CdTe:Bi, sabiendo que seguramente no se deba al antisitio de Te.

Zona (2) – El análisis de las Figuras 6.33 lleva a la conclusión importante de que el material dopado con Bi en las concentraciones de este trabajo, no parece afectar el valor del band-gap, al menos dentro del error experimental del método. Por otra parte, la fotosensibilidad determinada según la Ec. 6.5, para la muestra Bi17 es inusualmente alta respecto a las otras tres y a lo comúnmente reportado en la bibliografía [4,12].

Zona (3) – La última parte del espectro a mayores energías que el band-gap, nos da poca información en cuanto a los mecanismos de fotoconductividad, si bien nos está indicando que para el nivel de dopado máximo con Bi aún no se ha producido un degeneramiento del semiconductor, es decir el nivel de Fermi todavía estaría por encima de la banda de valencia.

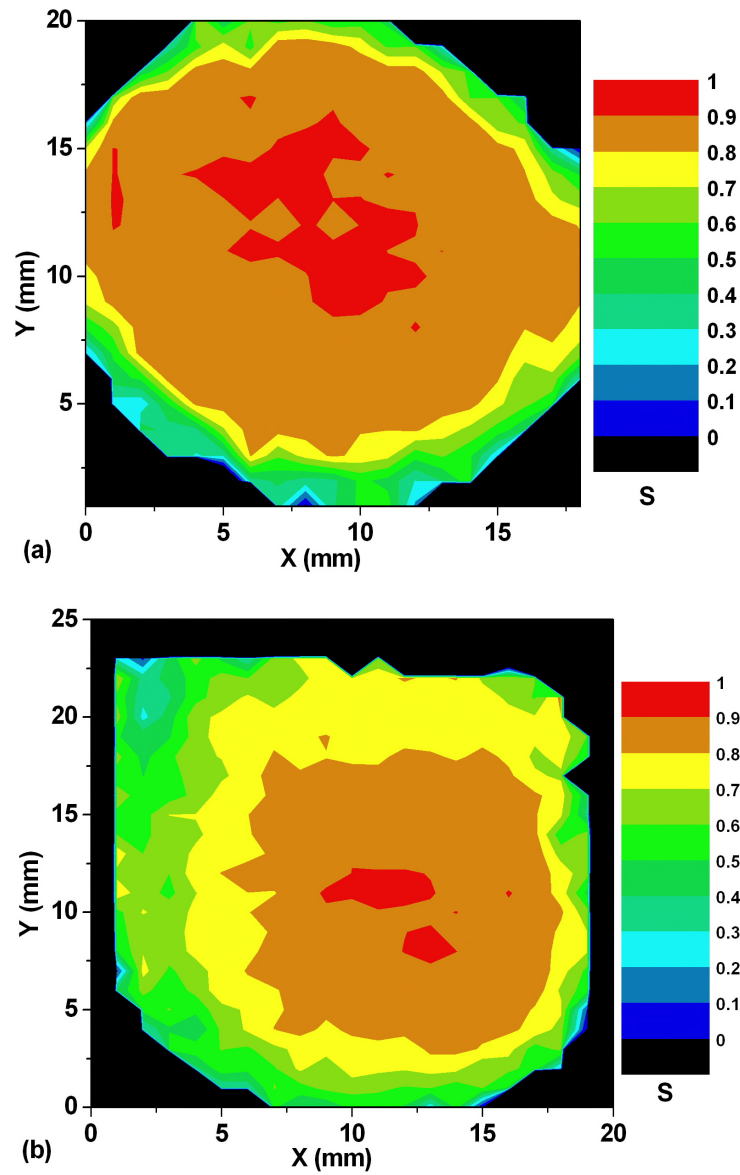
Si representamos la foto-sensibilidad en función de la concentración de Bi (Figura 6.34) observamos una evolución similar a la encontrada para la resistividad (ver Figura 6.29 para comparación). Esto implica que la estructura de defectos que explica ambas evoluciones es muy similar, es decir, el centro profundo responsable de la alta resistividad es además el fotosensible y el que produce el deterioro de la misma es el responsable de la disminución en la fotosensibilidad. Existen evidencias en CdTe dopado con Ge, Pb y Sn de un centro profundo fotosensible en estos materiales

[14,17,18,85], que podría estar vinculado, o al menos ayudarnos a comprender la relación existente entre la alta resistividad y la alta foto-sensibilidad.



Figuras 6.34. Evolución de foto-sensibilidad en función de la concentración de Bi.

Podemos confirmar la relación existente entre la resistividad y la fotoconductividad comparando la topografía de ambas propiedades para las mismas muestras. En las Figuras 6.35 se presenta la fotosensibilidad de las muestras Bi17 que puede ser comparado con la distribución de la resistividad de las Figuras 6.31. Además de confirmarse la excelente y uniforme respuesta a la radiación de las dos muestras, es evidente que ambas propiedades tienen una distribución muy similar, es decir, las zonas del cristal con mayor resistividad eléctrica son las más fotosensibles, es decir tienen la misma distribución. Si recordamos que la energía de excitación ($E_{ex.} = 1.305 \text{ eV}$) es menor que la del band-gap, la contribución a la fotoconductividad que estamos observando es únicamente debida a centros profundos, podemos concluir que el centro profundo observado en fotoluminiscencia y absorción óptica, es el centro mismo centro fotoconductor. Un resultado similar ha sido reportado para el dopado de CdTe con Ge, Sn y Pb [14,17,18,85], donde se especula acerca de la estructura del centro fotoconductor, concluyéndose que está formado por un complejo entre una vacante de Cd doblemente cargada y el metal en posición de Cd: $(V_{Cd-2} \cdot M_{Cd}^{+})^{-0}$. En los siguientes apartados intentaremos entender si este modelo de defecto se ajusta a nuestros resultados experimentales.

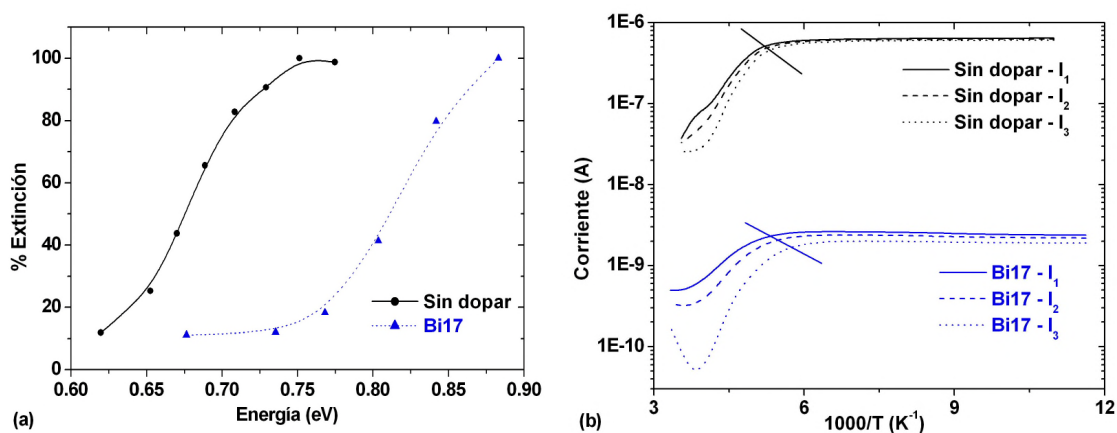


Figuras 6.35. Distribución de la fotosensibilidad para una muestra con concentración promedio de Bi de 4×10^{17} át./cm³. a – cortada perpendicularmente y b – paralelamente a la dirección de crecimiento.

6.2.4.2. Extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo y con la temperatura.

Esta técnica es útil para identificar y cuantificar centros fotosensibles profundos [84], como se ha descrito en la sección 4.3.4.2. Tanto en la muestra sin dopar como en la Bi17 se identifican centros fotosensibles (véase la Figura 6.36a), a energías de 0.63 eV y 0.74 eV respectivamente. El primero de estos, es decir el presente en la muestra sin dopar, evidentemente no es un centro luminiscente ya que no se detectó por fotoluminiscencia (ver sección 6.2.2.1), y su sección de captura para los fotones es muy baja, ya que tampoco se apreció absorción en esta región en los espectros de absorción óptica (ver sección 6.2.2.2). De hecho para detectarlo se tuvo que utilizar una alta intensidad de luz de excitación primaria. Todas estas propiedades sumadas a la evidente diferencia en energía indican que el centro profundo presente en cada muestra tiene un origen y estructura completamente diferentes. Cabe acotar que en las muestras Bi19 y Bg23 no es posible detectar señal, lo que indica que o bien no tiene centros profundos (que podría ser el caso de la muestra Bi19 pues la muestra Bg23 se sabe claramente que tiene un centro a 0.75 eV [83-84]), o no son fotosensibles (que podría ser el caso de la muestra Bg23).

Una vez detectados estos centros profundos podemos extraer mayor información acerca de ellos, estudiando el comportamiento de la fotoconductividad con la temperatura (80-300 K) para diferentes intensidades de excitación (I_1 , I_2 e I_3), como se muestra en la Figura 6.36b. Estos estudios fueron hechos utilizando una fuente de excitación con energía por encima del band-gap del CdTe ($E_{\text{EXCIT.}} = 1.60$ eV) y un incremento constante de la temperatura igual a 5 K/min.



Figuras 6.36. Extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo a T = 80 K (a), y dependencia de la fotoconductividad con la temperatura a tres intensidades de excitación diferentes (b).

Si prestamos atención a la Figura 6.36b, vemos que en ambos casos la fotoconductividad sufre un fenómeno de extinción con la temperatura, que se produce a 195 K para la muestra sin dopar y a 178 K para Bi17. A partir de las curvas a diferentes intensidades de excitación, se puede obtener el valor de la energía de ionización del centro responsable de la fotoconductividad (E_i) y la relación entre la sección de captura de huecos (σ_h) y electrones (σ_n) usando la relación [85]:

$$\log n' = \log \frac{N_V \sigma_h}{\sigma_n} - 0.43 \frac{E_i}{kT} \quad \text{Ec. 6.5}$$

Donde n' es la concentración de electrones, N_V la densidad efectiva de estados en la banda de valencia (ver definición en apartado 3.3 Ec. 3.53), k la constante de Boltzmann y T la temperatura correspondiente al límite de extinción para las diferentes intensidades de excitación (representada en la Figura 6.36b por la línea que intercepta las curvas de extinción). Todos los parámetros de la Ec. 6.5 están definidos a excepción de n' que lo determinamos según [85]:

$$n' = \frac{j}{\mu E e} \quad \text{Ec. 6.6}$$

Con j la densidad de corriente a la temperatura T que se extrae directamente de la Figura 6.36b, μ la movilidad Hall de electrones donde utilizamos el valor recomendado en la bibliografía de $2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [85], E es el campo eléctrico aplicado y e la carga del electrón. En la Tabla 6.18 se recogen los valores de E_i y σ_h/σ_n determinados para ambas muestras.

Muestra	E_i (eV)	σ_h/σ_n	Carácter
Sin dopar	0.65 ± 0.03	$<10^1$	Atrapa huecos
Bi17	0.75 ± 0.04	$\sim 10^4$	Atrapa huecos

Tabla 6.18. Parámetros extraídos a partir del estudio de las curvas de extinción de la fotoconductividad con la temperatura.

La energía de activación E_i determinada a partir de este método está en perfecto acuerdo con la obtenida por fotoluminiscencia, absorción óptica y extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo. Generalmente estos centros profundos son

centros de recombinación, es decir atrapan tanto huecos como electrones [12,85], existiendo los que atrapan preferentemente huecos y que se sabe son responsables de la compensación y fotoconductividad en el caso de CdTe dopado con Ge y Sn [12,17,85,86]. Comúnmente se les llama centros de recombinación lenta o “R-center” y contribuyen a incrementar el tiempo de vida de los electrones [12].

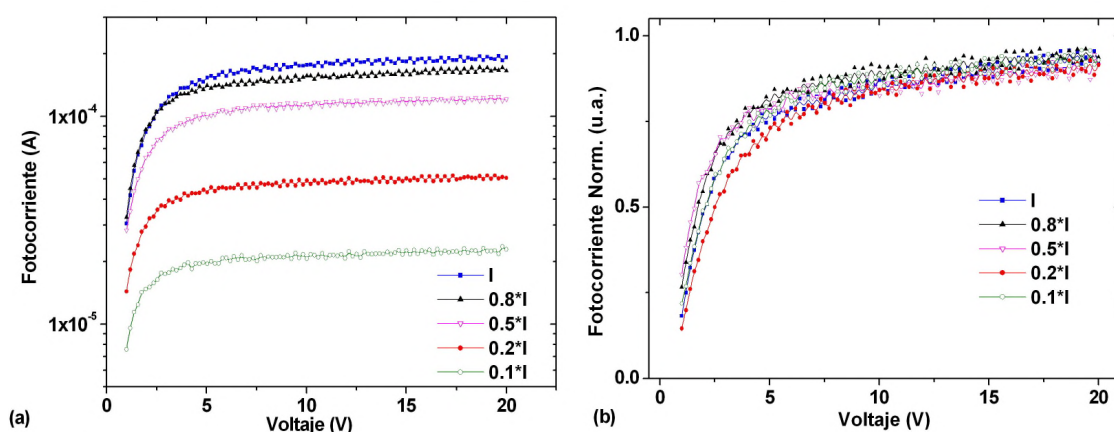
Por otro lado, existe otro tipo de centros profundos de recombinación llamados “S-center”, o de recombinación rápida, que deterioran las propiedades de transporte de carga debido a que fomentan la recombinación de portadores [12,17]. La propiedad principal que los caracteriza, es que presentan una sección de captura muy similar de electrones y de huecos [85].

Observando la relación entre ambas secciones de captura en la Tabla 6.18, podemos afirmar que el centro fotosensible de la muestra Bi17 es tipo R contribuyendo notablemente a la fotoconductividad, dado que el valor extremadamente alto de la relación σ_h/σ_n indica que atrapa preferentemente huecos, dejando libres los electrones para su conducción por lo que el material debería tener buenas propiedades de transporte de cargas. Por el contrario, la muestra sin dopar presenta una relación muy baja entre las secciones de captura implicando que si bien el centro preferentemente atrapa huecos, este carácter no es muy pronunciado y por lo tanto podría deteriorar las propiedades de transporte de carga del material.

Por lo tanto, con el presente estudio hemos avanzado en la comprensión de las propiedades del centro profundo introducido por el dopado con Bi, constatándose que se trata de un centro de recombinación lenta o “R-center”, que preferentemente atrapa huecos, altamente fotosensible y que presumiblemente tiene un efecto positivo sobre las propiedades de transporte de carga. A continuación utilizando la dependencia de la fotoconductividad con el campo eléctrico evaluaremos las propiedades de transporte de carga de los cristales de CdTe dopados con Bi.

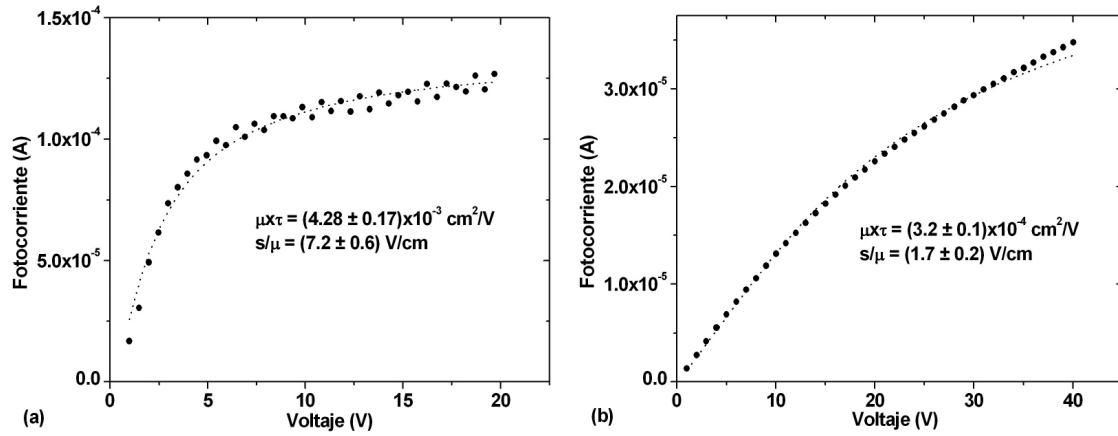
6.2.4.3. Fotoconductividad en función del campo eléctrico aplicado.

Para poder emplear esta técnica se debe primero verificar que la evolución de la fotocorriente en función del campo eléctrico es independiente de la intensidad de iluminación [87,88]. En la Figura 6.37a se presenta la foto-corriente para cinco intensidades de iluminación diferentes en un rango comprendido entre 0 V a 20 V, mientras que en la Figura 6.36b se presenta la normalización de todas ellas, a la intensidad de saturación correspondiente. Obsérvese que después de la normalización de las curvas, prácticamente coinciden todas ellas indicando que la teoría de Many es aplicable [87].



Figuras 6.37. Fotocorriente en función del campo eléctrico aplicado para cinco diferentes intensidades de iluminación (a) y normalización de la fotocorriente (b).

Una vez demostrado que se puede aplicar la teoría de Many, tal cual se describiera en el Capítulo 4, sección 4.3.4.3, se estudian cristales de CdTe dopados con Bi y sin dopar. En el caso de estos últimos, el valor del producto movilidad por tiempo de vida para electrones ($\mu\tau_e$), varía de muestra en muestra entre $(0.5-1.2)\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$, siendo comparables con los valores normalmente encontrados en la bibliografía, los cuales han sido obtenidos generalmente por la técnica de Hecht [64,89-92]. El producto $\mu\tau$ aumenta considerablemente para las muestras con concentración de Bi en el orden de 10^{17} át./cm^3 , obteniéndose valores entre $(3-7.2)\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ (obsérvese el ajuste de la foto-corriente en función del campo eléctrico a la ecuación de Many en la Figura 6.38a). Aparentemente el producto movilidad por tiempo de vida media vuelve a bajar para altas concentraciones de Bi (ver Figura 6.38b).



Figuras 6.38. Ajuste de la foto-corriente en función del campo eléctrico aplicado a la ecuación de Many para la muestra Bi17 (a) y Bi19 (b).

Para verificar la dependencia de este parámetro con la concentración de Bi, se seleccionan cristales con diferentes concentraciones de dopante y se determina el producto $\mu\tau$. En la Figura 6.39 se presenta esta evolución, donde queda reflejado que para una concentración de Bi entre $(1-5) \times 10^{17} \text{ át./cm}^3$, se obtiene un máximo de aproximadamente $(5-6) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$. Este valor es inusualmente alto para el CdTe [91], indicando que el Bi bajo ciertas condiciones induce una mejora en las propiedades de transporte de cargas del material. El producto $\mu\tau$ disminuye luego monótonamente hasta valores de $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ para concentraciones de 10^{19} át./cm^3 .

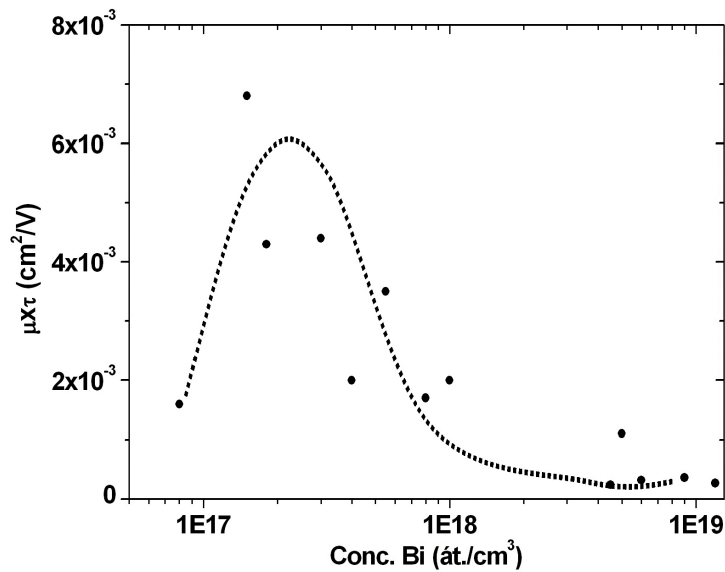


Figura 6.39. Evolución del producto $\mu\tau$ con la concentración de Bi (la línea punteada está solo a efectos de guía visual).

Normalmente los centros profundos necesarios para obtener CdTe semiaislante, son además las trampas mayoritarias y centros de recombinación que deterioran las propiedades de transporte de cargas [93]. El dopado con donores profundos como Ge y Sn va en detrimento del producto $\mu\tau$, y los cristales dopados con estos elementos comúnmente presentan valores de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ para electrones ó aún menores [8,9]. Para CdTe dopado con donores superficiales como el Cl o el In, generalmente este valor es bastante más alto rondando los $(2-3) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ [90,92,93]. Por lo tanto, el dopado con Bi no puede asimilarse al dopado con donores profundos como Ge y Sn dadas sus propiedades de transporte de cargas, ni al dopado con donores superficiales dada sus propiedades eléctricas y su estructura de defectos cercana al centro del band-gap.

Debemos entonces interrogarnos acerca de cómo el dopado de CdTe con Bi, si bien está claro que introduce un nivel profundo que explica sus propiedades semi-aislantes, no sólo no deteriora las propiedades de transporte de cargas del material (como cabría esperar), sino que en un rango definido de concentración parece mejorarlas. Para ello es fundamental estudiar exhaustivamente los centros profundos presentes en el material mediante técnicas específicas como PICTS y TEES, para poder completar una estructura de defectos y plantearnos una teoría que unifique todas las propiedades ópticas, eléctricas, fotoconductoras y de transporte de cargas del material. Seguidamente se presenta el estudio de los centros profundos mediante estas dos técnicas, para finalmente concluir el Capítulo con un apartado que vincule todos los resultados experimentales de la Tesis y proponga un modelo de compensación eléctrica en el CdTe:Bi, auto consistente con las demás propiedades.

6.2.5. Estudio de niveles de energía en el band-gap

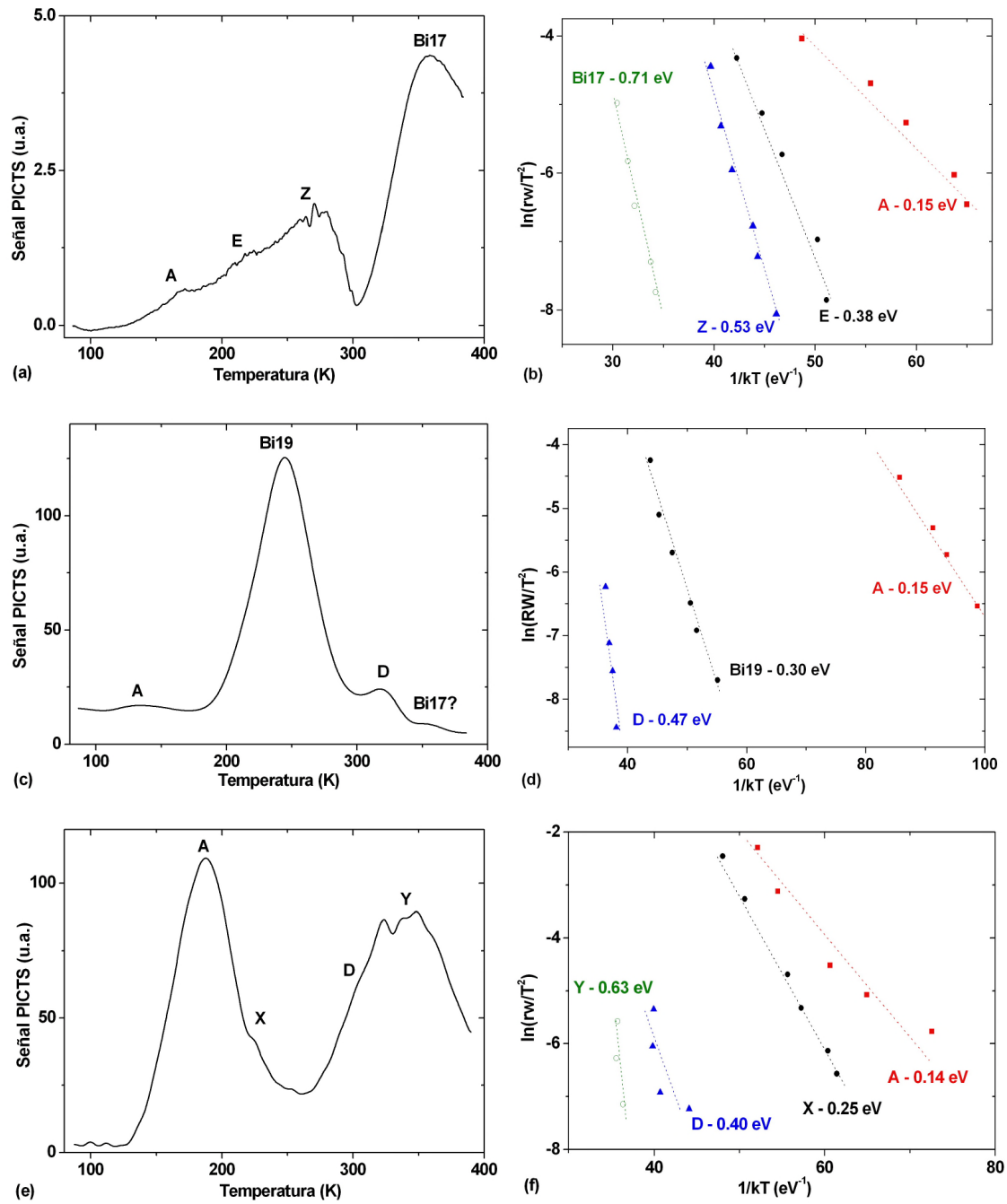
Hemos llegado al punto donde se hace imprescindible realizar un mapa completo de los niveles profundos en el band-gap del CdTe. A pesar de la valiosa información que hemos extraído acerca de ellos mediante las técnicas ópticas y fotoconductoras, estas no son capaces de detectar y caracterizar todos los centros profundos del material. Nos valdremos de Photo Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS) y Thermoelectric Effect Spectroscopy (TEES), para obtener información en ocasiones contrastable, en ocasiones complementaria. Cabe acotar que a partir de los espectros de PICTS no es posible establecer el carácter del centro y por lo tanto saber si la energía de ionización se mide respecto a la banda de valencia o a la de conducción. Por el contrario, con las medidas de TEES seremos capaces de asignarle un carácter a cada centro.

Debemos tener en cuenta la dificultad de identificar y asignar los diferentes defectos presentes en CdTe, dada la información confusa y a veces contradictoria que se encuentra en la bibliografía. En el Apéndice 6 se recoge un extenso compendio de los resultados más relevantes presentados a la fecha, normalmente obtenidos mediante Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS), Photo Deep Level Transient Spectroscopy (P-DLTS) y PICTS [4,8,9,12,83,84,94-103], que serán extensamente utilizados en los próximos dos apartados.

6.2.5.1. Photo Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS) en cristales de CdTe dopados con Bi.

Los espectros típicos de PICTS para las muestras sin dopar, Bi17 y Bi19, junto con la identificación de los centros presentes en cada caso y el cálculo de la energía de los mismos se presentan en las Figuras 6.40 y se resumen en la Tabla 6.19. Se ha empleado para nombrar los centros la nomenclatura utilizada por Fraboni et al. [99]. E

En primera instancia acotar, que si bien ya se dispone de información suficiente como para comenzar a explicar el origen y formación de todos los centros profundos que se resumen en la Tabla 6.19 y de proponer una estructura de defectos que explique las propiedades del CdTe:Bi en función de la concentración del dopante, en este apartado nos enfocaremos en una descripción cualitativa de los espectros, presentándose en el último apartado del Capítulo una correlación entre todos los resultados experimentales.



Figuras 6.40. Espectros de PICTS ($rw = 200 \text{ s}^{-1}$, $\lambda_{\text{exit}} = 635 \text{ nm}$) para las muestras Bi17 (a), Bi19 (c) y sin dopar (e). Gráficos de Arrhenius para determinar la energía de los diferentes centros detectados para las muestras Bi17 (b), Bi19 (d) y sin dopar (f).

Muestra	Centro	E_i (eV)	σ (cm ²)	Posible Origen
Bi17	A	0.15	8×10^{-17}	Centro A
	E	0.38	1×10^{-16}	Relacionado con V_{Cd}^- o Cu_i
	Z	0.53	1.4×10^{-14}	Relacionado a Cd_i o impureza
	Bi17	0.71	1.2×10^{-14}	Relacionado con Bi o defecto intrínseco
<hr/>				
Bi19	A	0.15	6×10^{-17}	Centro A
	Bi19	0.30	4×10^{-18}	Bi_{Te}
	D	0.47	3×10^{-15}	Relacionado a Cd_i o impureza
<hr/>				
s/dopar	A	0.14	1×10^{-16}	Centro A
	X	0.24	3×10^{-17}	Origen desconocido
	D	0.40	3×10^{-17}	Relacionado con V_{Cd}
	Y	0.63	5×10^{-15}	Relacionado con Cd_i o con impureza

Tabla 6.19. Energía de ionización (E_i) y sección de captura (σ) de los centros detectados en las Figuras 6.39. La asignación del posible origen de los distintos picos se ha hecho en base al Apéndice 6.

Es evidente a partir de las Figuras 6.40 los cambios drásticos que experimentan los espectros de PICTS con la concentración de Bi, observándose que algunos centros son comunes a todas las muestras y algunos son particulares de cada una. A continuación se describe el espectro de cada muestra.

CdTe sin dopar – En el caso del material sin dopar la mayoría de los centros están relacionados con defectos en la subred de Cd, es decir con vacantes o intersticiales de este elemento. Se observa claramente un centro a 0.14 eV (A), que precisamente puede asignarse a la banda A. Además los centros D e Y se han relacionado con el deterioro de la resistividad eléctrica [99].

Bi17 – El espectro de PICTS de la muestra Bi17 está dominado por un centro profundo que aparece a alta temperatura, cuya energía de ionización es de 0.71 eV. Podemos casi inequívocamente afirmar que este centro es el mismo que observamos con las técnicas de caracterización anteriores, y que está estrechamente relacionado con el estado semi-aislante del material y con el alto valor de producto $\mu\tau$ y por lo tanto podemos asignarle en principio un carácter donador. El hecho de que solo esté presente

en las muestras con baja concentración de Bi sugiere que está relacionado en parte con el dopante, pero también con ciertas condiciones específicas de crecimiento.

En el espectro se observan además picos asignables a la presencia de vacantes de Cd y a impurezas, principalmente al Cu en posición intersticial. Esto podría ser un indicio que el Bi al introducirse en posiciones de Cd fuerza a las impurezas que ocupaban este sitio a desplazarse a posiciones intersticiales. El defecto Bi_{Cd} entonces daría cuenta del donador superficial observado en el espectro de fotoluminiscencia.

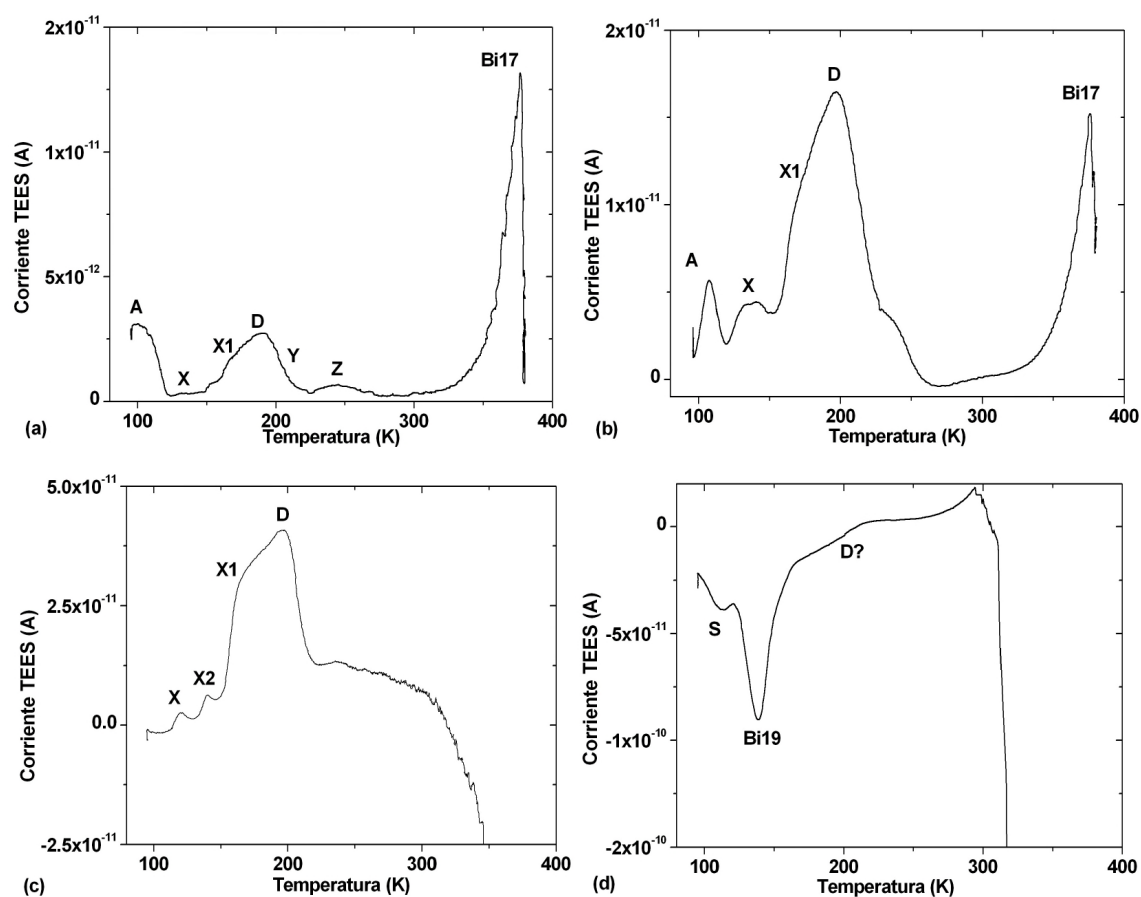
Bi19 – La muestra Bi19 como cabría esperar, presenta un espectro de PICTS completamente diferente (ver Figura 6.40c). Un centro a 0.30 eV es el dominante y por lo tanto el que debería explicar las propiedades eléctricas y ópticas del material. Hemos asignado este centro al defecto $\text{Bi}_{\text{Te}}^{-/0}$, que por supuesto tiene carácter aceptor, basados en cálculos teóricos presentados en la bibliografía que ubican el nivel que introduce en el band-gap a exactamente esta energía [25,26]. La introducción de este centro aceptor profundo explica el deterioro de la resistividad del material como se observara en el apartado 6.2.3. Además, es indudable la reducción de los centros asociados con la presencia de vacantes de Cd (comparar los centros A y D en las Figuras 6.40a, c y e, como disminuyen drásticamente para la muestra Bi19). Esto correlaciona con lo observado mediante SEM y Raman, donde se detectó la presencia de precipitados de una aleación de Bi y Te que implica la reducción de este último elemento en el fundido, y por lo tanto un crecimiento en condiciones más similares a la estequiométrica. El pico que aparece a 0.47 eV podría relacionarse con la formación de Cd_i (ver Apéndice 6 y Ref. [25,26]), indicando que efectivamente el fundido se está enriqueciendo en este elemento. Obsérvese que se detecta un centro a alta temperatura (a 355 K aproximadamente), que podría corresponder al propio centro profundo que llamamos Bi17, pero debido a su baja intensidad no es posible determinar el valor de energía.

En conclusión la muestra de CdTe dopado ligeramente con Bi y llamada Bi17, tiene alta resistividad eléctrica y excelentes propiedades de transporte de cargas (Bi17), presenta un centro profundo a 0.71 eV que previsiblemente tiene carácter donador y que puede estar originado por un defecto intrínseco asociado a la incorporación del Bi. Este centro es el encargado en fijar el nivel de Fermi en el centro del band-gap y en la pasivado de defectos aceptores [12]. Mientras que cuando la concentración de Bi se incrementa, para la muestra Bi19 este centro se reduce drásticamente o desaparece, y un defecto aceptor a 0.30 eV domina completamente el

espectro de PICTS correlacionando con el deterioro de las propiedades eléctricas, ópticas y de transporte de cargas.

6.2.5.2. Thermoelectric Effect Spectroscopy (TEES) en cristales de CdTe dopados con Bi.

Una vez identificados y caracterizados los diferentes centros mediante PICTS, un estudio de TEES nos permitirá evaluar el carácter de los mismos, es decir si atrapan electrones o huecos. En las Figuras 6.41 se presentan los espectros de cuatro muestras diferentes con resistividades decrecientes desde $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ hasta $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, es decir con concentraciones crecientes de Bi desde $1.2 \times 10^{17} \text{ át./cm}^3$ hasta $1 \times 10^{19} \text{ át./cm}^3$. Las propiedades de todos los centros se recogen en las Tablas 6.20 a 6.23.



Figuras 6.41. Espectros de TEES (velocidad de calentamiento 5 K/min) para muestras con resistividad eléctrica $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (Bi – $1.2 \times 10^{17} \text{ át./cm}^3$) Bi17 (a), $8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (Bi – $6 \times 10^{17} \text{ át./cm}^3$) (b), $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ (Bi – $1.5 \times 10^{18} \text{ át./cm}^3$) (c) y $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ (Bi – $1 \times 10^{19} \text{ át./cm}^3$) Bi19 (d).

Pico	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter
A	0.14	2×10^{-18}	Atrapa electrones
X	0.32	7×10^{-17}	Atrapa electrones
X1	0.29	1.6×10^{-18}	Atrapa electrones
D	0.37	4.5×10^{-17}	Atrapa electrones
Y	0.61	1.4×10^{-11}	Atrapa electrones
Z	0.43	3×10^{-17}	Atrapa huecos
Bi17	0.73	5×10^{-14}	Atrapa huecos

Tabla 6.20. Energía de ionización (E_i), sección de captura (σ) y carácter de los centros detectados en las Figuras 6.40a para una muestra con concentración de Bi de 1.2×10^{17} át./cm³ y resistividad eléctrica 7×10^9 Ω .cm.

Pico	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter
A	0.16	1.5×10^{-17}	Atrapa electrones
X1	0.28	7×10^{-16}	Atrapa electrones
X	0.32	3×10^{-14}	Atrapa electrones
D	0.45	1×10^{-11}	Atrapa electrones
Bi17	0.70	1×10^{-15}	Atrapa huecos

Tabla 6.21. Energía de ionización (E_i), sección de captura (σ) y carácter de los centros detectados en las Figuras 6.40b para una muestra con concentración de Bi de 6×10^{17} át./cm³ y resistividad eléctrica 8×10^8 Ω .cm.

Pico	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter
X	0.31	9×10^{-13}	Atrapa electrones
X2	0.30	6.7×10^{-15}	Atrapa electrones
X1	0.29	2.4×10^{-17}	Atrapa electrones
D	0.44	2×10^{-14}	Atrapa electrones

Tabla 6.22. Energía de ionización (E_i), sección de captura (σ) y carácter de los centros detectados en las Figuras 6.40c para una muestra con concentración de Bi de 1.5×10^{18} át./cm³ y resistividad eléctrica 1×10^8 Ω .cm.

Pico	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter
S	0.07	3×10^{-16}	Atrapa huecos
Bi19	0.31	7.7×10^{-17}	Atrapa huecos

Tabla 6.23. Energía de ionización (E_i), sección de captura (σ) y carácter de los centros detectados en las Figuras 6.40d para una muestra con concentración de Bi de 1×10^{19} át./cm³ y resistividad eléctrica 1×10^5 Ω .cm.

Bi17 – Podemos estudiar conjuntamente los espectros de las Figuras 6.41a a 6.41c ya que básicamente tienen la misma estructura. En todos aparece un conjunto de centros que atrapan electrones entre 100-200 K, con energías próximas a 0.30-0.40 eV y secciones de captura que se recogen en las Tablas 6.20 a 6.22. Si bien se ha utilizado la nomenclatura de la Ref. [99], en dicho caso los centros se comportan como trampas de huecos. Para normalizar, los primeros tres espectros recogidos en las Figuras 6.41a, b y c se agrupan bajo el nombre de muestras Bi17.

Este tipo de estructura de varios centros que atrapan electrones no ha sido reportado anteriormente en la literatura dentro de nuestro conocimiento, y resulta indudable que están fuertemente ligados a la incorporación del Bi. Obsérvese cómo aumenta su concentración (proporcional a la corriente) a medida que se incrementa la concentración de Bi. Es más la relación existente entre las corrientes máximas y las concentraciones de Bi es prácticamente la misma verificando que indudablemente ambos parámetros están íntimamente relacionados. Estos centros podrían ser los mismos que se observan como una banda muy ancha entre 100-200 K en el espectro de PICTS de la Figura 6.39 a y que difícilmente podrían resolverse en la misma.

Al mismo tiempo que incrementamos la concentración de Bi, el centro profundo que se observa a 370 K, cuya energía se estima entre 0.7-0.73 eV comienza a disminuir hasta desaparecer en la Figura 6.41c, a partir de la cual la resistividad eléctrica disminuye también drásticamente. Por lo tanto el deterioro en las propiedades eléctricas en el rango de concentración de Bi desde 10^{17} át./cm³ hasta 10^{18} át./cm³, está determinado por varios efectos, es decir el incremento de las bandas llamadas D y X1 y la disminución del centro profundo Bi17. La desaparición de este último también ha sido observada mediante PICTS y es evidente que juega un papel fundamental en la compensación eléctrica [12,102].

Esto implica que el centro Bi17 tiene que tener carácter donador necesariamente, sin embargo se observa claramente en el espectro de TEES que el centro actúa como trampa de huecos con una sección de captura de 5×10^{-14} cm². Evidentemente existe

una contradicción en esto último, si no postulamos una estructura compuesta para dicho centro, es decir está formado por un complejo entre una especie donora y una aceptora con energías muy cercanas. La especie con carácter aceptor más probable son las vacantes de Cd ya que se ha observado repetidamente que introduce niveles cercanos al band-gap y forma complejos con impurezas u otros defectos intrínsecos del material [12,85,102]. Como vimos mediante absorción óptica no se trataría de un defecto del tipo DAP (par donador aceptor) ya que las transiciones que vimos con esta caracterización eran entre un estado localizado (el complejo que estamos postulando), y un estado extendido, es decir la banda de valencia en nuestro caso donde observamos el atrape de huecos. En la última sección de este Capítulo se presentará un modelo completo de este centro capaz de explicar todo lo anteriormente expuesto.

Nótese además, cómo las muestras a y b son semi-aislantes aún a 380 K, mientras que la muestra c deja de serlo a aproximadamente 350 K presentando para temperaturas mayores conductividad tipo p.

Bi19 – Si continuamos incrementando la concentración de Bi vemos como la estructura de defectos cambia drásticamente en correspondencia con lo que habíamos observado con PICTS, al mismo tiempo que la resistividad disminuye notablemente. El espectro es completamente diferente al observado en los casos anteriores donde no se detecta en principio ninguno de los centros recogidos en las Tablas 3.20 a 3.22. Por el contrario, un centro a 0.31 eV que atrapa huecos y con carácter aceptor domina el espectro (nótese la similitud con el espectro correspondiente de PICTS en la Figura 6.40c). Indudablemente se trata del mismo centro en ambos casos, llegándose a la conclusión que se trata del defecto aceptor $\text{Bi}_{\text{Te}}^{-/0}$ [25,26], que es el responsable del deterioro de la resistividad y que explica además la resistividad tipo p que presenta la muestra (Figura 6.40d).

Por lo tanto, como conclusión general del estudio de centros profundos por las dos técnicas utilizadas podemos decir que:

- a. se ha correlacionado la alta resistividad eléctrica con un centro donador profundo a $E_c - 0.71$ eV, que sin embargo actúa como trampa de huecos lo que sugiere una estructura compleja para el mismo.
- b. El deterioro de la resistividad parece estar gobernado por dos tipos de centros dependiendo de la concentración de Bi.

c. En el rango 10^{17} - 10^{18} át./cm³, parece deberse al incremento en la concentración de centros que actúan como trampas de electrones con energía de ionización entre 0.30-0.40 eV, probablemente originados a partir del desplazamiento de impurezas desde la red de Cd a sitios intersticiales o hacia la red de Te por la formación del defecto: Bi_{Cd}.

d. Para concentraciones de dopante mayores a 10^{18} át./cm³ un nivel aceptor a $E_V + 0.30$ eV introducido por el defecto Bi_{Te}⁻⁰ es el responsable de la drástica disminución en la resistividad eléctrica.

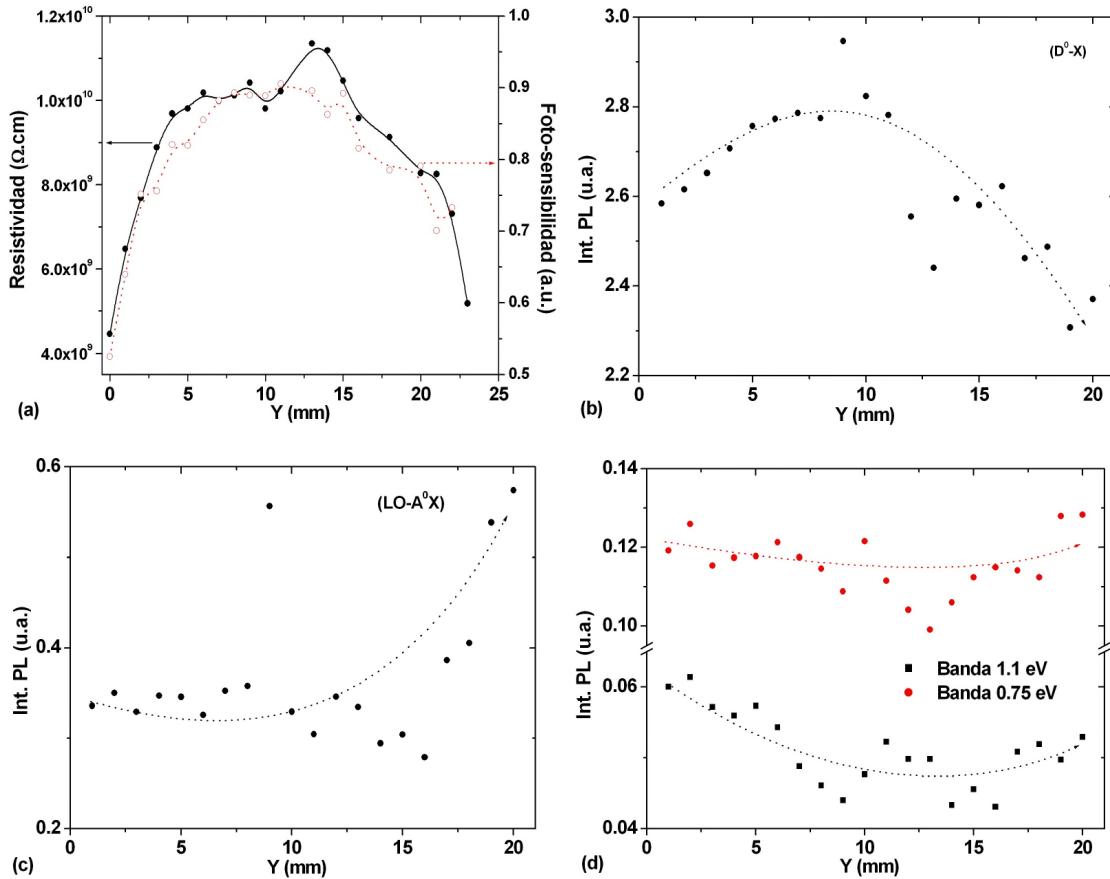
6.3. Estructura de defectos del CdTe:Bi y su correlación con las propiedades ópticas, eléctricas, fotoconductoras y de transporte de cargas

Para terminar el estudio sobre el sistema CdTe:Bi nos valdremos de todos los resultados experimentales presentados anteriormente y mediante una correlación de los mismos, podremos definir una estructura de defectos que explique las propiedades ópticas, eléctricas, fotoconductoras y de transporte de cargas del material. Es necesario indicar que la estructura de defectos que se expondrá a continuación es completamente novedosa para el CdTe y supone un cambio importante en los puntos de vista manejados hasta la fecha en este tema. Como se observará a continuación, algunas conclusiones estarán apoyadas por resultados experimentales irrefutables, mientras que otras serán parte de un razonamiento objetivo con importantes evidencias experimentales, pero susceptibles de ser modificadas en un futuro, ya que deberían ser apoyadas con estudios complementarios que en lo posible se sugerirán durante el desarrollo del presente Apartado.

En primera instancia, para definitivamente establecer la relación existente entre la resistividad y la foto-sensibilidad, en la Figura 6.42a se presenta la evolución de ambas propiedades a lo largo del eje de crecimiento de un cristal con concentración de Bi de 4×10^{17} át./cm³. Es evidente que ambos parámetros tienen la misma distribución como ya se notara por comparación de las Figuras 6.31b y 6.35b. Sabiendo que la energía de la fuente de excitación para las medidas de fotosensibilidad es de 1.28 eV, es decir menor que el band-gap del CdTe, esto significa que la fotoconductividad que observamos es debida a la contribución de los centros profundos. Por lo tanto es incuestionable que el centro profundo que explica la alta resistividad es además el centro fotosensible. Este resultado no es del todo sorprendente si tenemos en cuenta que centros altamente fotosensibles han sido reportados para el caso del dopado con Ge, Sn y Pb [12,17,18,85], y asignados a un complejo aceptor del tipo $(V_{Cd}^{-2}M^{+})^{-/0}$, con M = Ge, Sn o Pb [85]. Siguiendo este razonamiento podríamos inferir que el Bi juega un papel fundamental en la formación del centro profundo que determina en gran medida las propiedades eléctricas y fotoconductoras del material.

Siguiendo el mismo procedimiento se puede evaluar la importancia de los demás centros detectados por fotoluminiscencia mediante una comparación de su evolución con la Figura 6.42a. Nótese que la distribución de la emisión debida a la recombinación de excitones ligados a donores superficiales (D^0-X) (Figura 6.42b) se

correlaciona perfectamente con la observada para la resistividad y la foto-sensibilidad, mientras que es evidente la anti-correlación con la primera línea fonónica debida a las emisiones del tipo (A^0-X) (Figura 6.42c). Podemos afirmar por tanto que el donador superficial que se forma por el dopado con bajas concentraciones de Bi, juega también un papel fundamental en la compensación eléctrica y que por lo tanto está relacionado a la propia incorporación del Bi. Tentativamente podemos asignar esta emisión al defecto donador: Bi_{Cd}^0 . La anti-correlación entre la resistividad y la intensidad de las emisiones debidas a aceptores superficiales es totalmente lógica, ya que estas impurezas aceptoras deterioran las propiedades eléctricas del material. El deterioro de la resistividad hacia el final del lingote podría asignarse al incremento de la intensidad de estas emisiones, debido al aumento en la concentración de aceptores por un fenómeno de segregación de estas impurezas, como se reportara en la Figura 6.17.



Figuras 6.42. Distribución de la resistividad y la fotosensibilidad a lo largo del eje de crecimiento (a), de la intensidad de fotoluminiscencia de la emisión (D^0-X) (b), (A^0-X) (c) y de las bandas a 1.1 eV y 0.75 eV (d).

Tal y como se observa en la Figura 6.42d, la banda 1.1 eV parece tener también una anti-correlación con la resistividad y la fotoconductividad. En principio se piensa que dicha banda puede tener un papel importante en los procesos de fotoconducción [4,12], sin embargo nosotros no solo no encontramos evidencia de ello, sino que aparentemente su presencia o bien no afecta o bien va en detrimento de la foto-sensibilidad. Esta diferencia podría explicarse a partir de la diferente estructura que puede adoptar la banda [4,12,76], y que en nuestro caso viene gobernada por la incorporación del Bi, que como se ha sugerido en el apartado 6.2.2.1 dificulta el desplazamiento de ciertos átomos a sitios tetraédricos.

Por otro lado, continuando con la Figura 6.42d la banda a 0.75 eV que se supone se origina a partir del centro profundo fotosensible, muestra una distribución muy uniforme a lo largo del lingote y si bien este centro no parece correlacionar con la resistividad, debemos tener en cuenta que este último parámetro es poco sensible a las variaciones en la concentración del centro donador profundo [77]. Esta es precisamente una de las principales ventajas del dopado con donores profundos ya que los fenómenos de segregación no influyen drásticamente en las propiedades eléctricas. Entonces, la disminución de la resistividad en la parte inicial del lingote puede asignarse a la poli-cristalinidad que generalmente presenta debido a que es la zona correspondiente a la nucleación del cristal [19]. El deterioro hacia el final del lingote puede asignarse al aumento en la concentración de impurezas aceptoras como se observara en las Figuras 6.17 y 6.42c.

De los comentarios anteriores podemos por tanto confirmar la importancia de la presencia del centro donador profundo y del balance entre aceptores y donores superficiales, determinando la resistividad teórica del material a partir de todos los parámetros obtenidos en las diferentes caracterizaciones. Para ello nos remitiremos a la teoría de compensación eléctrica actualmente aceptada para CdTe que ha sido desarrollada en el Capítulo 3 [77,104,105]. Cabe recordar que mediante el desarrollo del balance de cargas del sistema, se llega a una expresión para la concentración de electrones (n) en el sistema dada por:

$$\frac{n^2 + n(N_A - N_D) - n_i^2}{n^2 + n(N_A - N_D - N_{DP}) - n_i^2} = -\frac{N_C}{n} e^{(E_{DP} - E_C) / kT} \quad \text{Ec. 6.7}$$

Donde todos los parámetros han sido definidos en el apartado 3.3. A partir del cálculo de n podemos obtener la concentración de huecos p y con ambos la resistividad del material (nuevamente ver apartado 3.3). En el estudio teórico de la

resistividad vamos a hacer las siguientes suposiciones, para los diferentes parámetros de la Ec. 6.7, basados en los resultados experimentales:

1. $N_A - N_D$ – corresponde al balance entre la concentración aceptores N_A y donores superficiales N_D ; asumiremos que este valor es igual a la diferencia de concentraciones entre ambas especies obtenida experimentalmente mediante ICP-MS y presentada en la Figura 6.17.
2. N_{DP} – es la concentración del centro profundo; supondremos que es igual a la concentración del Bi a lo largo del lingote, ya que existen claras evidencias que este centro está íntimamente relacionado con el dopante. La distribución de la concentración del centro profundo entonces, viene dada en la Figura 6.17.
3. E_{DP} – es la energía del centro profundo; evidentemente utilizaremos el valor que ha sido obtenido mediante PICTS, TEES, extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo, absorción óptica y fotoluminiscencia. Supondremos dicho valor igual a 0.71 eV.
4. T – la temperatura para el cálculo de N_C y el término exponencial en la Ec. 6.7 se toma como la temperatura ambiente durante las medidas de topografía de resistividad, es decir 293 K.

Con todos estos parámetros calculamos la resistividad teórica suponiendo entonces que el centro profundo que controla la resistividad es el que detectamos por todas las técnicas descritas anteriormente, y que está determinado por la incorporación del Bi. En la Figura 6.43 se presenta la comparación entre ambas resistividades, donde se observa una excelente correlación entre los cálculos teóricos y las medidas experimentales. Esto confirma nuestro modelo teórico, y por lo tanto podemos concluir que el centro donador profundo que explica la alta resistividad y la excelente fotosensibilidad está estrechamente relacionado con la incorporación del Bi.

Aparentemente entonces, el Bi introduce un centro donador superficial y uno profundo, lo que difiere sustancialmente con los dopantes donores estudiados hasta el momento en CdTe, que o bien introducen niveles donores superficiales como es el caso del Cl, In o Ga [1-11], o bien donores profundos como es el caso del Ge, Sn, Pb y V [8,9,12-18,85].

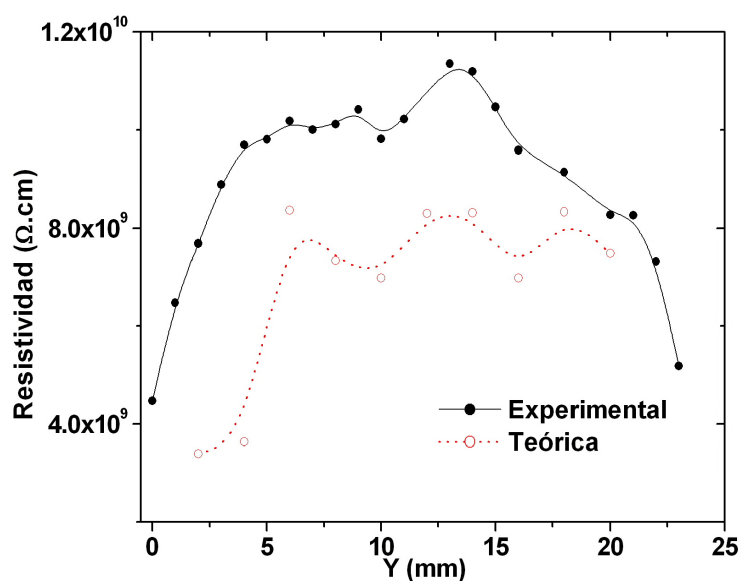


Figura 6.43. Comparación entre la distribución de la resistividad experimental y teórica bajo todos los supuestos descritos anteriormente.

En el caso de donores superficiales puros el material es semiaislante en un rango estrecho de concentraciones y la fotosensibilidad (que no suele ser muy alta), está aparentemente relacionada con la banda a 1.1 eV [4]. El centro profundo necesario para obtener la alta resistividad ha sido tentativamente asignado al defecto:Te_{Cd}, el cual no se observa mediante fotoluminiscencia ni absorción óptica [4]. Todo esto nos indica que los procesos de compensación en los cristales de CdTe dopados con donores superficiales no explican los resultados experimentales obtenidos en esta tesis, y que por lo tanto si bien el Bi parece introducir un donor superficial no se comporta como el In, Cl y Ga.

Por otro lado, tampoco son completamente comparables nuestros resultados con los generalmente obtenidos para los cristales dopados con donores profundos. La foto-sensibilidad de los cristales CdTe: Bi puede considerarse mayor que para el caso del Ge y Sn [12,17], y no parece estar asociada a la banda a 1.1 eV. El Bi introduce tanto un nivel donor superficial como uno profundo, ambos estrechamente ligados a la alta resistividad eléctrica. Además, la posición en energía y propiedades del centro profundo aparentemente son también diferentes [8,9,12]. Todo esto lleva a pensar que debemos replantearnos un modelo de defectos para el caso del Bi, fundamentado en las especiales propiedades del átomo de Bi, en particular su gran volumen y su marcado carácter anfótero.

En este punto surge una contradicción. El estado semi aislante del cristal indica que debemos asignarle necesariamente al centro profundo un carácter donor

[54,77,102], confirmado por los cálculos teóricos recientemente expuestos. Sin embargo, el estudio de extinción de la fotoconductividad en el infrarrojo y los espectros de TEES claramente muestran como el centro atrapa preferentemente huecos. Para conciliar estas peculiares propiedades debemos postular que el centro profundo es un centro de recombinación, formado por un complejo entre una parte donora y una parte aceptora. De hecho, ha sido sugerida la existencia de este tipo de centros de recombinación cercanos al centro del band-gap, con carácter donador y que actúan como trampas de huecos [102], con propiedades fotoconductoras y responsables de fijar el nivel de Fermi.

Para interpretarlo, debemos remitirnos al cálculo teórico del nivel de Fermi que presentamos en el apartado 3.3. Para condiciones comparables a las del cristal Bi17, el nivel de Fermi se ubica aproximadamente a $E_V + 0.78$ eV, presumiblemente un poco por debajo del centro profundo. Entonces, éste estaría lleno de electrones en el estado estacionario pudiendo capturar huecos, por lo que estamos observando la transición de huecos desde un nivel donador. Esta sería una explicación lógica de los resultados experimentales, y podemos asegurar entonces que el nivel profundo relacionado con la introducción de Bi es un centro de recombinación con una estructura compleja. La parte aceptora del complejo, es decir la que observaríamos emitiendo huecos siguiendo los resultados existentes en la literatura [17,85], podemos pensar que está formada por un complejo entre las vacantes de Cd y el Bi, es decir: $(V_{Cd}^{-2}-M^+)^{-0}$ (con $M = Bi$). Este complejo aceptor, explica la relación $\sigma_h/\sigma_n \sim 10^4$ determinado mediante extinción de la fotoconductividad ya que los huecos serían capturados por las vacantes de Cd doblemente ionizadas. Por supuesto que también podría suceder que la parte aceptora del complejo que estamos buscando fuera simplemente las vacantes de Cd doblemente ionizada, el problema es entonces que la contraparte donora que estudiaremos a continuación debería tener una alta carga positiva, al menos +3.

Hemos explicado la aparición de un defecto aceptor que aparentemente está relacionado con el Bi, ahora falta completar nuestra estructura del centro profundo, encontrando la parte donora del mismo, que debería estar estrechamente relacionada con la concentración de Bi por lo que intentaremos a continuación dar una explicación fenomenológica a la aparición de este centro.

Durante la preparación de los cristales Bi17 se generan necesariamente vacantes de Cd en el sistema. El dopante, presente en concentración comparable con la de las V_{Cd} y dado su carácter anfótero, tiene en principio dos opciones: ocupar dichos sitios libres y formar el defecto donador Bi_{Cd} o desplazar al Te para formar el defecto aceptor Bi_{Te} . Si bien no existen cálculos termodinámicos que lo avalen, es de esperar que la primera opción sea la más favorable, ya que la segunda implica un

complicado movimiento de átomos y de ruptura de enlaces para formar nuevos. Tanto la fotoluminiscencia como las propiedades eléctricas del material apoyan la formación de un defecto donador (Bi_{Cd}) en detrimento de uno aceptor (Bi_{Te}), que indudablemente deterioraría la resistividad eléctrica del material.

Una vez formado el defecto donador Bi_{Cd} , cabe preguntarse si el centro profundo corresponde a un nivel directamente introducido por este defecto, o si se debe a un defecto intrínseco del material generado como consecuencia de la distorsión introducida por el Bi al ocupar posiciones de Cd. En este punto debemos hacer referencia al desplazamiento hacia el rojo del borde de absorción que hemos observado en el espectro de absorción óptica. De hecho, se ha publicado la formación de un centro donor profundo en semiconductores II-VI (específicamente ZnS, ZnSe y ZnTe), mediante un mecanismo de ruptura de dos enlaces catión-anión y la formación de un pseudo-enlace anión-anión [106]. Este proceso se ve favorecido cuando existe un gran desplazamiento de átomos en el entorno de una impureza, debido a que esta es mucho más pequeña o mucho más grande que los átomos que forman la red [106-109]. Cabría pensar entonces, para justificar a la vez las propiedades eléctricas, fotoconductoras y ópticas del material, que el defecto donor que debemos postular no contenga directamente Bi, sino que se trate de un defecto estructural inducido por la presencia del dopante debido a su gran volumen.

En las Figuras 6.44 se presenta un posible mecanismo de formación de un dímero Te-Te inducido por la introducción del Bi en sitios de Cd, siguiendo un razonamiento parecido al que utilizan Park y Chadi [106].

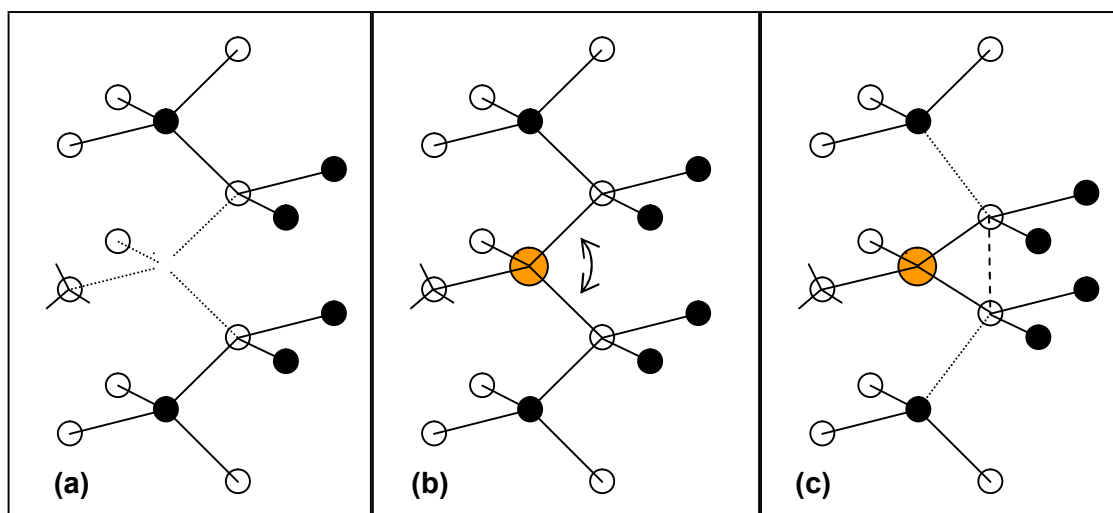


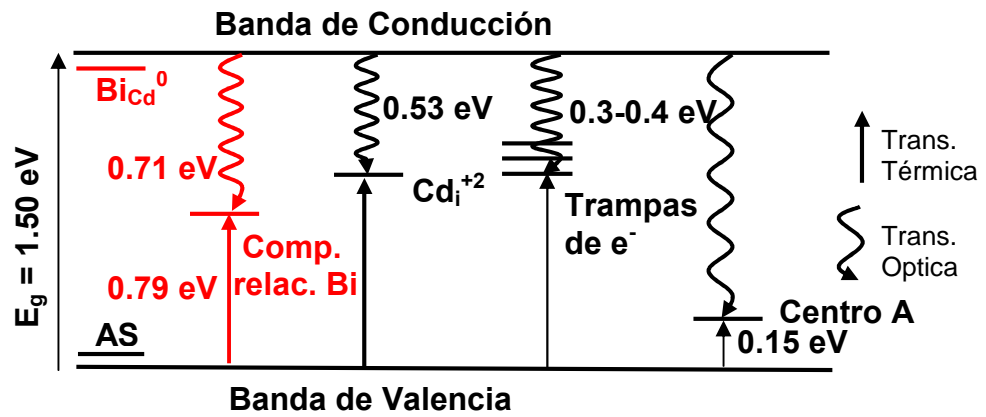
Figura 6.44. Mecanismo de formación de un dímero de teluro a partir de la distorsión introducida por la introducción de Bi en un sitio de CdTe. Vacante de Cd (a), introducción del Bi en la vacante (b) y distorsión que induce al acercamiento de los Te vecinos (c).

El mecanismo se basa en la estructura hexagonal que presenta el Bi_2Te_3 [110]. En dicho compuesto el Bi está rodeado por 6 Te, presentando una coordinación octaédrica. Al introducirse en sitios de Cd rodeado por 4 Te, se produce cierta distorsión del tetraedro para intentar simular la esfera octaédrica del Bi acercándose los Te entre si, que en principio formaban un ángulo de 109.32° hacia los 90° que forma en el plano central del octaedro (ver la estructura del Bi_2Te_3 en Ref. 110). La aproximación de los Te hasta formar un dímero es un proceso favorable y la distorsión introduce conduce entonces a la estabilización del sistema. El dímero formado introduce un nivel donador profundo, resultando clave en la pasivación de los aceptores y en fijar el nivel de Fermi en el centro del band-gap.

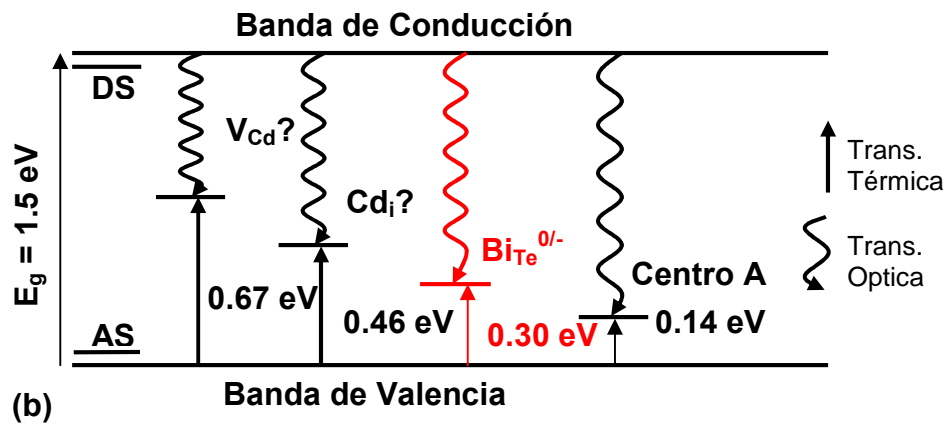
Por otra parte, podemos explicar el incremento en el producto $\mu\tau$ mediante el modelo de un centro compuesto, ya que este una vez generados los pares electrón-hueco, atrapa preferentemente huecos inhibiendo la recombinación de los portadores e incrementa la tiempo de vida de los electrones [4]. Por lo tanto podemos decir, que para concentraciones cercanas a 10^{17} át./cm³, el Bi introduce un nivel donador superficial que es clave en los procesos de compensación eléctrica, y que induce la aparición de un centro de recombinación profundo, con carácter donador y que atrapa huecos. Esto se explica mediante una estructura compuesta por una parte aceptora formada por el Bi o por un complejo entre el Bi y una vacante de Cd, y una parte donora que se sospecha se debe a la aparición de una distorsión en la red de Te, que produce la formación de un dímero de este elemento.

El centro profundo desaparece para concentraciones de Bi mayores a 10^{18} át./cm³, probablemente debido a las condiciones de crecimiento. Durante el proceso de cristalización vimos como el Bi atrapa Te precipitando en forma de una aleación entre ambos elementos. Esto produce un empobrecimiento en Te del fundido que alimenta el crecimiento y por lo tanto inhibe la formación de vacantes de Cd, que a su vez impide entonces que el Bi remanente ocupe posiciones en esta sub-red. En tales condiciones, el dopante tiene a ocupar la sub-red de Te formando el defecto aceptor $\text{Bi}_{\text{Te}}^{-/0}$, máximo responsable del deterioro de las propiedades eléctricas, fotoconductoras y de transporte de cargas del material. Este centro ha mostrado ser el dominante y prácticamente el único importante cuando el Bi se introduce en altas concentraciones.

Finalmente, con todos los resultados experimentales en las Figuras 6.45 se presenta la estructura de defectos para los dos casos extremos estudiados, cuando el CdTe:Bi es semi-aislante, fotoconductor y con excelentes propiedades de transporte de cargas (Bi17, Figura 6.45a) y cuando todas estas propiedades se deterioran (Bi19, Figura 6.45b).



(a)



(b)

Figura 6.45. Diagrama de la estructura de defectos de la muestra Bi17 (a) y Bi19 (b). En rojo se destacan los centros directamente asociados al Bi en los dos casos.

6.4. Conclusiones del Capítulo

En la primera parte de este Capítulo se ha realizado un estudio básico del dopado de CdTe con cuatro metales pesados: Hg, Tl, Pb y Bi. A partir de la distribución de estos dopantes y de las propiedades ópticas y eléctricas de sus cristales, se selecciona al Bi como el más interesante, dado que se observa que introduce un donador superficial y que se obtiene CdTe de muy alta resistividad eléctrica.

Una vez seleccionado el Bi como dopante óptimo, mediante caracterizaciones estructurales, ópticas, eléctricas, fotoconductoras, de transporte de cargas y de estudio de centros profundos, se estudian los procesos de compensación eléctrica y su vínculo con la estructura de defectos, en función de la concentración del dopante.

El incremento de la concentración de Bi desde 10^{17} át./cm³ (Bi17) hasta 10^{19} át./cm³ (Bi19), deteriora la estructura de granos del CdTe e incrementa la densidad de dislocaciones, indicando una disminución de la calidad cristalina. Este efecto se explica a partir de consideraciones termodinámicas, teniendo en cuenta la velocidad crítica de crecimiento. Cuando la concentración de dopante es tan alta, el proceso se vuelve morfológicamente inestable pues dicha velocidad es necesariamente menor a la velocidad real de crecimiento, fomentando la generación de defectos como fronteras de granos, sub-fronteras de granos y dislocaciones.

Además, cuando la concentración de Bi supera el valor de 10^{18} át./cm³, se generan precipitados e inclusiones con diferentes composiciones, algunos formados exclusivamente por Bi y otros formados por una aleación de Bi y Te. Esto indica que el Bi atrapa Te de la matriz de CdTe, reduciendo probablemente la concentración de vacantes de Cd. Los estudios de Raman confirman esta observación, constatándose grandes cambios en la red de Te. Mediante un estudio de difracción de rayos X se observa una expansión continua de la red de CdTe con el incremento de la concentración del dopante interpretado en términos del gran volumen del Bi. Nuevamente se confirma que la sub-red de Te es la más afectada, reduciéndose el coeficiente de expansión en los planos con mayor densidad de átomos de Te, implicando un fortalecimiento en las interacciones Te-Te dentro de dichos planos. Este resultado se interpreta en función de un acercamiento de los átomos de Te formando dímeros, o estructuras más grandes altamente estables.

Se ha realizado un primer estudio de la estructura de niveles de energía, presentes en los diferentes materiales dopados con Bi mediante fotoluminiscencia a bajas temperaturas en el rango de energías entre 0.45-1.62 eV. Para las muestras Bi17, el espectro de fotoluminiscencia está dominado por una emisión debida a la recombinación de un excitón en un nivel donador superficial, el cual se asocia a la introducción de Bi en la sub-red de Te formando el defecto: Bi_{Cd}^0 . La ausencia en este caso de la banda a 1.4 eV indica que esta emisión no puede deberse a donores superficiales como el In o Ga que están presentes en el material como contaminantes. Por otra parte, al no detectarse ninguna emisión a 1.55 eV, la cual se asocia con el defecto Bi_{Te} , se puede descartar que el dopante ocupe sitios aniónicos en la red. Además se observa una banda simple a 1.1 eV aproximadamente, y fundamentalmente una emisión a 0.75 eV que confirma la presencia de un centro profundo en estas muestras. Los estudios de absorción óptica indican que este centro profundo produce emisiones desde un estado localizado a un estado extendido, es decir a alguna de las bandas de conducción o valencia. La observación de un importante desplazamiento del borde de absorción óptico hacia el rojo, sólo tiene explicación en la formación de agregados de unos pocos átomos, y se postula que la formación de dímeros de Te podría ser la causante.

En el caso de la muestra Bi19, el espectro de fotoluminiscencia cambia drásticamente y una emisión debida a la recombinación de un excitón en uno o más niveles aceptores superficiales es la que domina. Los niveles aceptores surgen inequívocamente de la presencia de impurezas como el Cu, Na y Ag no teniendo en principio ninguna relación con el Bi. Además, se observa una emisión a 1.55 eV que se vincula al defecto aceptor Bi_{Te} , sugiriendo un comportamiento anfótero de este metal pesado en CdTe, dependiendo de la concentración inicial del mismo. Los defectos profundos en el material (la banda a 1.1 eV y la banda a 0.75 eV), cambian drásticamente respecto a la muestra Bi17, sugiriendo que tienen una estructura diferente. El espectro de absorción óptica confirma esto último ya que no se observa ningún desplazamiento en el borde de absorción óptica, y es prácticamente idéntico al del CdTe sin dopar.

Se obtiene CdTe semi-aislante en el rango de concentraciones de Bi entre 5×10^{16} - 9×10^{17} át./cm³, con resistividad de hasta 1.2×10^{10} Ω.cm, comparable con los valores más altos reportados hasta la fecha. Su distribución es muy uniforme indicando que está gobernada por un centro profundo. La comparación con la topografía de foto-sensibilidad permite deducir que este centro además es el

fotoconductor. Para concentraciones mayores de Bi la resistividad disminuye drásticamente llegando a valores de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ para concentraciones de 10^{19} át./cm^3 . Este cambio tan pronunciado sólo puede explicarse a partir de un cambio significativo en la estructura de defectos. Un efecto similar se observa con las propiedades de transporte de cargas del material, obteniéndose un valor de $(\mu x \tau)_e$ de hasta $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}$ para Bi17, que disminuye hasta aproximadamente $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}$ para Bi19.

El centro profundo que explica la alta resistividad en las muestras Bi17, se ha estudiado extensivamente combinando varias técnicas. Para explicar las propiedades inusuales de estos cristales se propone una estructura compuesta para este centro, formado por un complejo entre una parte aceptora y una donora. La parte aceptora tendría una relación directa con el Bi y estaría formada a su vez por un complejo entre el Bi y las vacantes de Cd, o simplemente por un nivel introducido exclusivamente por el dopante. La parte donora, surgiría a partir de una modificación estructural del material, y en base a estudios publicados en la bibliografía y a las caracterizaciones previamente realizadas, se postula un mecanismo de formación de un dímero de Te mediante una distorsión octaédrica introducida en la red al ocupar el Bi posiciones de Cd. Este dímero introduce el nivel donor profundo necesario para explicar las propiedades de alta resistividad, y mediante consideraciones de posicionamiento del nivel de Fermi respecto al complejo formado, se interpreta la alta foto-sensibilidad del material y las excelentes propiedades de transporte de carga. Se sugiere que el nivel donor superficial que domina el espectro de fotoluminiscencia también podría tener un efecto positivo en impedir que el donor profundo atrape electrones de la banda de conducción, efecto que deterioraría las propiedades de transporte de cargas.

En vista de las excelentes propiedades ópticas, eléctricas, fotoconductoras y de transporte de cargas, el CdTe:Bi con baja concentración del dopante, podría ser un excelente candidato para su aplicación como detector de radiación X y gamma, tener también interés en su aplicación en espectrometría gamma y de rayos X y en aplicaciones opto-electrónicas como material fotorrefractivo. El material más dopado, de baja resistividad y conductividad tipo p, podría tener interés en el campo de las celdas solares. En este sentido se ha realizado un estudio profundo de este material, tema de otra tesis [111].

6.5. Bibliografía

87. P. Rudolph, S. Kawasaki, S. Yamamoto, Y. Usuki, Y. Konogaya, S. Matada, T. Fukuda, J. Crystal Growth 161 (1996) 28.
88. B.K. Meyer, W. Stadler, D.M. Hofmann, P. Omling, D. Sinerius, K.W. Benz, J. Crystal Growth 117 (1992) 656.
89. S. Seto, K. Suzuki, V.N. Abastillas, K. Inabe, Jr. Inabe, J. Crystal Growth 214/215 (2000) 974.
90. J. Franc, V. Babentsov, M. Fiederle, E. Belas, R. Grill, K.W. Benz, P. Höschl, IEEE Trans. Nucl. Scie. 51 (2004) 1176.
91. P. Fochuk, O. Korovyanko, I. Turkevych, O. Panchuk, P. Siffert, J. Crystal Growth 207 (1999) 273.
92. A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernández, J. Piqueras, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3510.
93. M. Ayoub, M. Hage-Ali, A. Zumbiehl, J.M. Koebel, C. Rit, P. Fougères, P. Siffert, IEEE Trans. Nucl. Scie. 49 (2002) 1954.
94. M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.P. Konrath, Cryst. Res. Technol. 38 (2003) 588.
95. M. Fiederle, A. Fauler, J. Konrath, V. Babentsov, J. Franc, R.B. James, IEEE Trans. Nucl. Scie. 51 (2004) 1864.
96. P. Höschl, P. Moravec, J. Franc, E. Belas, R. Grill, Nucl. Inst. Meth. A 322 (1992) 371.
97. T. Kunz, M. Laasch, J. Meinhardt, K.W. Benz, J. Crystal Growth 184/185 (1998) 1005.
98. M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, K.W. Benz, R.B. James, E. Cross, J. Crystal Growth 243 (2002) 77.
99. M. Fiederle, T. Duffar, J.P. Garanedet, V. Babentsov, A. Fauler, K.W. Benz, P. Duserre, V. Corregidor, E. Diéguez, P. Delaye, G. Roosen, V. Vhevrier, J.C. Launay, J. Crystal Growth 267 (2004) 429.
100. P. Gorley, Y. Vorobiev, V. Makhniy, O. Parfenyuk, M. Ilashchuk, J. Gonzáles-Hernández, P. Horley, Mat. Scie. Eng. B 99 (2003) 584.
101. H.J. von Bardeleben, T. Arnoux, J.C. Launay, J. Crystal Growth 197 (1999) 718.
102. M. Gauneau, R. Volle, G. Martel, J.Y. Moisan, Optical Mat. 7 (1997) 21.

103. O. Panchuk, A. Savitskiy, P. Fochuk, Ye. Nykonyuk, O. Parfenyuk, L. Shcherbak, M. Ilashchuk, L. Yatsunyk, P. Feychuk, J. Crystal Growth 197 (1999) 607.
104. A. Savitskiy, M. Ilashchuk, O. Parfenyuk, K.S. Ulyanytsky, V.R. Burachek, R. Ciach, Z. Swiatek, Z. Kuznicki, Thin Solid Films 361/362 (2000) 203.
105. P. Rudolph, Prog. Cryst. Growth and Charact. 29 (1994) 275.
106. J. Franc, R. Grill, J. Kubát, E. Belas, P. Noravec, P. Höschl, IEEE Trans. Nucl. Scie. in press.
107. K. Ohba, Y. Hiratate, T. Taguchi, A. Hiraki, Nucl. Inst. Meth. A 283 (1989) 265.
108. E. Molva, K. Saminadayar, J.L. Pautraut, E. Ligeon, Sol. State Comm. 48 (1983) 955.
109. S. Lany, P. Blaha, J. Hamann, V. Ostheimer, H. Wolf, T. Wichert, Phys. Rev. B 62 (2000) R2259.
110. V. Ostheimer, A. Jost, T. Filz, St. Lauer, H. Wolf, T. Wichert, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 2840.
111. Su-Huai Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B 66 (2002) 155211.
112. Su-Huai Wei, S.B. Zhang, Phys. Status Solidi C 229 (2002) 305.
113. "Zone Melting", W. Pfann, 2^{da} ed. New York: Wiley, 1966, 11.
114. P. Fougères, P. Siffert, M. Hage-Ali, J. M. Koebel, R. Regal, Nucl. Inst. Meth. A 428 (1999) 38.
115. C. Y. Chang, B. H. Tseng, Mat. Sci. Eng. B 49 (1997) 1.
116. D.M. Hofmann, P. Omling, H.G. Grimmeiss, B.K. Meyer, K.W. Benz, D. Sinerius, Phys. Rev. B (1992) 11 6247.
117. J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautraut, Phys. Rev. B 41 (1990) 12035.
118. J. Aguilar-Hernández, M. Cárdenas-García, G. Contreras-Puente, J. Vidal-Larramendi, Mat. Scie. Eng. B 102 (2003) 203.
119. D.P. Halliday, M.D.G. Potter, J.T. Mullins, A.W. Brinkman, J. Crystal Growth 220 (2000) 30.
120. W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Müller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz, Phys. Rev. B 51 (1995) 10619.
121. R.K. Bagai, G.L. Seth, W.N. Borle, J. Crystal Growth 91 (1988) 605.
122. E. Saucedo, L. Fornaro, V. Corregidor, E. Diéguez, Eur. J. Phys.: Appl. Phys. 27 (2004) 427.
123. P.M. Amirtharaj, F.H. Pollak, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 789.

124. M.J. Soares, J.C. Lopes, M.C. Carmo, A. Neves, *phys. stat. sol. C* 1 (2004) 278.
125. J.S. Lannin, J.M. Calleja, M. Cardona, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 585.
126. N.V. Sochinskii, M.D. Serrano, E. Dieguez, F. Argullo-Rueda, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 2806.
127. J.C. Wooley, B. Ray, *J. Phys. Chem. solids* 13 (1960) 151.
128. L. Thomassen, D.R. Mason, G.D. Rose, J.C. Sarace, G.A. Schmitt, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 1127.
129. A.D. Stuckes, G. Farrel, *J. Phys. Chem. Solids* 25 (1964) 477.
130. M.G. Williams, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire, *Sol. State Commun.* 7 (1969) 1831.
131. S.A. Medvedev, Y.V. Rud. *Inorg. Mater.* 10 (1974) 470.
132. J. Shen, D.K. Aidun, L. Regal, W.R. Wilcox, *Mater. Sci. Eng. B* 16 (1993) 182.
133. V. Corregidor, D. Martín y Marrero, E. Diéguez, *Apl. Phys. A* 74 (2002) 1206.
134. S. Neretina, N.V. Sochinskii, P. Mascher, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 864 (2005) E4.18.1.
135. "Semiconductors: Data Handbook", Otfried Madelung, Springer Ed., 3rd Edition, Berlin 2004, 3.19, 232.
136. "Narrow gap cadmium-based compounds", P. Capper, *Emis datareviews series n° 10*, Inspec Pub., 1st Ed., England, 1994, Cap. B2.2.
137. M. Zha, T. Görög, A. Zappettini, F. Bissoli, L. Zanotti, C. Paorici, *J. Crystal Growth* 234 (2002) 184.
138. A. Zappettini, T. Görög, M. Zha, L. Zanotti, G. Zuccalli, C. Paorici, *J. Crystal Growth* 214/215 (2000) 14.
139. A. Zappettini, F. Bissoli, M. Zha, L. Zanotti, *phys. stat. sol. C* 1 (2004) 739.
140. N. Krsmanovic, K.G. Lynn, M.H. Weber, R. Tjossem, Th. Gessmann, Cs. Szeles, E.E. Eissler, J.P. Flint, H.L. Glass, *Phys. Rev. B* 62 (2000) R16279.
141. S.H. Song, J.F. Wang, M. Isshiki, *J. Crystal Growth* 257 (2003) 231.
142. W. Joerger, M. Laasch, T. Kunz, M. Fiederle, J. Meinhardt, K.W. Benz, K. Scholz, W. Wendl, G. Müller-Vogt, *Cryst. Res. Technol.* 32 (1997) 1103.
143. "Narrow gap cadmium-based compounds", P. Capper, *Emis datareviews series n° 10*, Inspec Pub., 1st Ed., England, 1994, Cap. B6.4.
144. J.P. Chamonal, E. Molva, J.L. Pautrat, *Solid State Commun.* 43 (1982) 635.

145. E. Molva, J.P. Chamonal, J.L. Pautrat, *phys. stat. sol. B* 109 (1982) 635.
146. E. Molva, J.L. Pautrat, K. Samindanayar, G. Milchberg, N. Magnea, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 3344.
147. E. Molva, L.S. Dang, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 6222.
148. T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 8989.
149. S.H. Song, J. Wang, Y. Ishikawa, S. Setob, M. Isshiki, *J. Crystal Growth* 237-239 (2002) 1726.
150. H.Y. Shin, C.Y. Sun, *J. Crystal Growth* 186 (1998) 354.
151. H. Kanie, K. Ogino, H. Kuwabara, H. Tatsuoka, *phys. stat. sol. b* 229 (2002) 145.
152. R.O. Bell, *Solid State Commun.* 16 (1975) 913.
153. J. Lee, N.C. Giles, D. Rajavel, C.J. Summers, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5669.
154. H.L. Cotal, A.C. Lewadowski, B.G. Markey, S.W.S. McKeever, E. Cantwell, J. Aldridge, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 975.
155. N. Armani, C. Ferrari, G. Salviati, F. Bissoli, M. Zha, A. Zappettini, L. Zanotti, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 13203.
156. J. Schreiber, L. Höring, H. Uniewski, S. Hildebrandt, H.S. Leipner, *phys. stat. sol. a* 171 (1999) 89.
157. J. Schreiber, U. Hilpert, L. Höring, L. Worschech, M. Ramsteiner, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 169 (1999) 561.
158. F.J. Bryant, E. Webster, *phys. stat. sol.* 21 (1967) 315.
159. Z. Sobiesierski, I.M. Dharmadasa, R.H. Williams, *J. Crystal Growth* 101 (1990) 599.
160. Z. Sobiesierski, I.M. Dharmadasa, R.H. Williams, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 2623.
161. C.B. Davis, D. Allred, A. Reyes-Mena, S. González-Hernández, O. González, B. Hess, W. Allred, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13363.
162. J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt, H. Collana, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1757.
163. M. Fiederle, C. Eiche, M. Salk, R. Schwarz, K.W. Benz, W. Stadler, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6689.
164. A. Aoudia, E. Rzepka, A. Lusson, A. Thomson-Carli, D. Schneider, Y. Marfaing, R. Triboulet, *Opt. Mater.* 4 (1995) 241.
165. Y. Marfaing, *J. Crystal Growth* 197 (1999) 707.
166. J. Xu, J. Moxom, S.H. Oberbury, C.W. White, A.P. Mills, R. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 175502-1.

167. P.K. Jain, S. Eustis, M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 18243.
168. "Narrow gap cadmium-based compounds", P. Capper, Emis datareviews series n° 10, Inspec Pub., 1st Ed., England, 1994, Cap. B7.6.
169. M. Zha, E. Gombia, F. Bissoli, A. Zappettini, L. Zanotti, phys. stat. sol. b 229 (2002) 15.
170. E. Gombia, F. Bissoli, M. Zha, A. Zappettini, T. Görög, L. Zanotti, phys. stat. sol. c (2003) 881.
171. P. N. Gorlei, O. A. Parfenyuk, M. I. Ilashchuk, K. S. Ul'yanitskii, V. R. Burachek, S. N. Chupyra, Inorg. Mater. 39 (2003) 1127.
172. C. Scharager, P. Siffert, P. Höschl, P. Moravec, M. Vanevek, phys. stat. sol. A 66 (1981) 87.
173. A. Many, Phys. Chem. Solids 26 (1965) 575.
174. Y. Cui, G.W. Wright, X. Ma, K. Chattopadhyay, R.B. James, A. Burger, J. Electron. Mater. 30 (2001) 774.
175. Y. Eisen, A. Shor, J. Crystal Growth 184/185 (1998) 1302.
176. J. Franc, P. Hlídek, E. Belas, V. Linhart, S. Pospíšil, R. Grill, IEEE Trans. Nucl. Sci. 52 (2005) 1956.
177. R. Matz, M. Weidner, Nucl. Inst. Meth. A 406 (1998) 287.
178. P.J. Sellin, A.W. Davies, A. Lohstroh, M.E. Özsan, J. Parkin, IEEE Trans. Nucl. Sci. 52 (2005) 3074.
179. C. Szeles, phys. stat. sol. b 241 (2004) 783.
180. M. Ayoub, M. Hage-Ali, J.M. Koebel, R. Regal, C. Rit, F. Klotz, A. Zumbiehli, P. Siffert, Mat. Scie. Eng. B 83 (2001) 173.
181. B. Fraboni, A. Cavallini, N. Auricchio, W. Dusi, M. Zanarini, P. Siffert, IEEE Trans. Nucl. Scie. 52 (2005) 3085.
182. A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernández, J. Piqueras, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2121.
183. T. Takebe, J. Saraie, H. Matsunami, J. Appl. Phys. 53 (1982) 457.
184. M. Hage Ali, M. Ayoub, M. Roumie, F. Lmai, K. Zahraman, B. Nsouli, M. Sowinksa, IEEE Trans. Nucl. Scie. 51 (2004) 1875.
185. B. Fraboni, A. Cavallini, W. Dusi, IEEE Trans. Nucl. Scie. 51 (2004) 1209.
100. M. Ayoub, M. Hage-Ali, J. M. Koebel, A. Zumbiehl, F. Klotz, C. Rit, R. Regal, P. Fougères, P. Siffert, IEEE Trans. Nucl. Scie. 50 (2003) 229.
101. H.I. Lee, Y.D. Woo, H. S. Kang, C. K. Chang, T.W. Kim, H. S. Kang, C. K. Chang, J. Mater. Scie. Lett. 18 (1999) 695.
102. A. Cavallini, B. Fraboni, W. Dusi, IEEE Trans. Nucl. Scie. 52 (2005) 1964.

103. A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernández, J. Piqueras, Phys. Rev. B 56 (1997) 14897.
104. E.J. Johnson, J.A. Kafalas, R.W. Davies, J. Appl. Phys. 54 (1983) 204.
105. G.M. Martin, J.P. Farges, G. Jacob, J.P. Hallais, G. Poiblaud, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2840.
106. C.H. Park, D.J. Chadi, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 1135.
107. D.J. Chadi, K.J. Chang, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 579.
108. D.J. Chadi, K.J. Chang, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 873.
109. D.J. Chadi, K.J. Chang, Phys. Rev. B 39 (1989) 10063.
110. "Semiconductors: Data Handbook", Otfried Madelung, Springer Ed., 3rd Edition, Berlin 2004, 25.11, 630.
111. "Estudio del CdTe:Bi como material activo en celdas solares basadas en heteroestructuras de semiconductores II-VI" C.M.Ruiz, Tesis Doctoral a ser presentada en Junio de 2007.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES GENERALES

Para finalizar esta Memoria, en los siguientes párrafos se recogen las conclusiones más importantes, extraídas a partir de los resultados experimentales y concernientes al crecimiento de cristales de CdTe en volumen y a su dopado con Bi:

A. Se ha estudiado tanto teórica como experimentalmente una modificación al método Markov, con el objetivo de controlar los gradientes de temperatura en la cámara de crecimiento. Esta modificación ha consistido en la introducción de un elemento protector en la cámara de crecimiento, utilizando para tal propósito dos materiales: alúmina y grafito, y se han estudiado sus efectos sobre los procesos de nucleación y de desarrollo posterior del cristal, resumiéndose en las siguientes conclusiones:

Nucleación – teóricamente se demuestra que los procesos de nucleación se ven fuertemente afectados por la presencia de los distintos elementos protectores. Esto es consecuencia de los cambios drásticos en los gradientes de temperatura, que pasan de ser de aproximadamente 30 K/cm para el sistema clásico, a 15 K/cm cuando se incorpora el protector de alúmina y finalmente a menos de 1 K/cm si se utiliza grafito. El cambio más importante es la disminución de la energía libre de formación de los núcleos (G_v) cuando se trabaja con gradientes de temperatura tan bajos, sugiriendo la posible eliminación de los mecanismos bidimensionales de nucleación cuando se utiliza grafito. Experimentalmente no se constata esto último aunque probablemente para bajos gradientes de temperatura estén presentes también procesos de nucleación que implican la presencia de defectos, como dislocaciones en forma de tornillo.

Crecimiento – se observa una importante reducción en la velocidad de los gases como consecuencia de la disminución del gradiente de temperatura. Mientras que en los dos primeros casos (Markov clásico y con protector de alúmina), el transporte de masa está controlado tanto por difusión como por convección, en el caso del grafito el régimen de transferencia es puramente difusivo. Esto conduce a un cambio en las inestabilidades morfológicas, observándose sobre-crecimientos en forma de conos y pirámides cuando el régimen es convectivo y depresiones cuando el régimen es difusivo. Se obtienen evidencias que indican que el crecimiento bidimensional procede a partir de columnas que coalescen mediante una difusión lateral, aunque esta hipótesis necesita un estudio experimental más profundo.

Calidad de los cristales – la reducción del gradiente de temperatura en la cámara de crecimiento, conduce a una mejora en la calidad de los cristales. Probablemente, esta observación está vinculada con la disminución en las tensiones térmicas asociadas precisamente a los menores gradientes de temperatura.

Podemos concluir entonces que existe un compromiso entre los gradientes de temperatura y la velocidad de crecimiento, donde una reducción de los primeros debe estar acompañada de una reducción también en la segunda. Mediante la modificación propuesta en esta Tesis, se puede fácilmente controlar ambos parámetros (gradientes y velocidad) y obtener cristales de alta calidad cristalina. Sin embargo, la gran desventaja de la técnica es la muy baja velocidad de crecimiento, que la vuelve poco atractiva desde el punto de vista tecnológico.

B. Se ha desarrollado y estudiado una modificación a la técnica Bridgman, consistente en introducir un paso de sobrecalentamiento del fundido de 100 K durante 24 horas previo al crecimiento, con el objetivo de minimizar la concentración de precipitados de Te. Utilizando espectroscopia de transmisión en el infrarrojo se ha demostrado que este proceso de sobrecalentamiento reduce la concentración de precipitados y afecta importantes características de los cristales resultantes. En particular, se ha constatado una reducción en el número de granos, una disminución en la densidad de dislocaciones y una mejora en la calidad cristalina, inequívocamente asignable al efecto del sobrecalentamiento del fundido.

Para explicar todos estos cambios se ha postulado que el paso de sobrecalentamiento influye decisivamente en el proceso de nucleación. Este proceso destruye los agregados de Te (mono, bi y tridimensionales) comúnmente presentes en el fundido de CdTe, el cual pasaría a estar formado básicamente por unidades

monodimensionales (moléculas de CdTe átomos libres de Cd y Te). De esta forma se explica que luego del sobrecalentamiento se observe un crecimiento preferencial en planos de bajo índice de Miller (fundamentalmente el (110) y el (111)), ya que dichos planos tienen una alta densidad de átomos y su desarrollo se ve favorecido por el acoplo de unidades monodimensionales.

Por lo tanto, la modificación a la técnica de Bridgman propuesta en esta Memoria ha mostrado ser altamente efectiva para destruir los agregados de Te y evitar la precipitación de este elemento, con la consecuente mejora en las propiedades del material, en particular en la calidad cristalina. Dada su simplicidad y que no requiere grandes modificaciones respecto a la técnica de Bridgman clásica, se propone como una alternativa muy interesante para mejorar los cristales de CdTe preparados a partir del fundido.

C. El estudio del dopado de CdTe con cuatro metales pesados (Hg, Tl, Pb y Bi), ha llevado a seleccionar al Bi como el dopante más interesante entre estos cuatro, dadas las propiedades ópticas y eléctricas que le confiere al semiconductor.

Se constata el deterioro de los cristales de CdTe para una concentración de dopante mayor a 10^{18} át./cm³, además de la aparición de precipitados e inclusiones con diferentes composiciones, algunos formados exclusivamente por Bi y otros formados por una aleación de Bi y Te. Esto indica que el Bi atrapa Te de la matriz de CdTe, reduciendo probablemente la concentración de vacantes de Cd, resultado apoyado por los estudios de Raman y de difracción de rayos X. Por esta última técnica, se observa una expansión continua de la red de CdTe con el incremento de la concentración del dopante interpretado en términos del gran volumen del Bi.

Se confirma la posibilidad de obtener CdTe semiaislante mediante el dopado con este metal pesado, con resistividad eléctrica de hasta 10^{10} Ω.cm, que además exhiben una muy alta fotosensibilidad. Estos cristales altamente resistivos y fotosensibles, presentan además excelentes propiedades de carga, con productos $\mu\tau$ inusualmente altos de hasta 5×10^{-3} cm²/V. Todas estas propiedades parecen estar íntimamente relacionadas y pueden explicarse mediante un modelo de un centro profundo complejo.

Se confirma el carácter anfótero del dopante, donde para concentraciones cercanas a 10^{17} át./cm³ el Bi ocupa preferentemente posiciones de Cd e introduce al menos un nivel donador superficial. Para concentraciones mayores a 10^{18} át./cm³, el Bi ocupa posiciones de Te introduciendo un nivel aceptor profundo debido a la transición $\text{Bi}_{\text{Te}}^{-/0}$.

Combinando fotoluminiscencia, photo induced current transient spectroscopy (PICTS), thermoelectric effect spectroscopy (TEES), técnicas fotoconductoras y de absorción óptica, se ha realizado un estudio de centros profundos en CdTe dopado con Bi. Se detecta un único centro profundo que debería ser capaz de explicar todas las propiedades observadas. Para esto, se postula que dicho centro profundo es un centro de recombinación que tiene una estructura compleja, con carácter donador y que preferentemente atrapa huecos.

Probablemente la parte donadora del centro profundo, surge a partir de un defecto estructural, presumiblemente debido a la formación de un dímero de Te, a partir de una distorsión octaédrica inducida por la ubicación del Bi en sitios de Cd. La parte aceptora tendría una relación directa con el Bi y estaría formada a su vez por un complejo entre el Bi y las vacantes de Cd, o simplemente por un nivel introducido exclusivamente por el dopante. El centro profundo se encontraría justo por debajo del nivel de Fermi por lo que la parte donadora del mismo estaría completamente llena de electrones y el centro entonces actuaría preferentemente como trampa de huecos, explicando las excelentes propiedades de transporte de cargas y la alta fotosensibilidad del CdTe:Bi.

Dadas sus propiedades, se propone que el material podría aplicarse como detector de radiación X y gamma y probablemente también en aplicaciones optoelectrónicas. Por lo tanto, uno de los trabajos de futuro más interesantes sobre este material sería precisamente evaluarlo en cuanto a sus características como detector de radiación X y gamma y en espectrometría. Además, sería interesante confirmar el modelo de defecto profundo propuesto en la presente Tesis, utilizando técnicas de caracterización como espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) o incluso microscopía electrónica de transmisión (TEM).

APÉNDICE 1

Principios básicos de operación de un detector

Podemos considerar que un detector de semiconductor es una cámara de ionización, donde el elemento activo es el volumen del mismo que presenta un campo eléctrico aplicado [1-3]. Cuando una radiación electromagnética interactúa con el detector (en nuestro caso radiación X), se producen dentro del mismo pulsos de pares de cargas positivas y negativas. Debido al campo eléctrico externo presente, los pulsos de cargas se mueven a través del material y son colectadas posteriormente mediante un par de electrodos por un circuito externo. En la Figura A1.1 se puede observar el circuito básico para la colección de los pulsos de cargas formados cuando el proceso de interacción entre la radiación y el detector se produce.

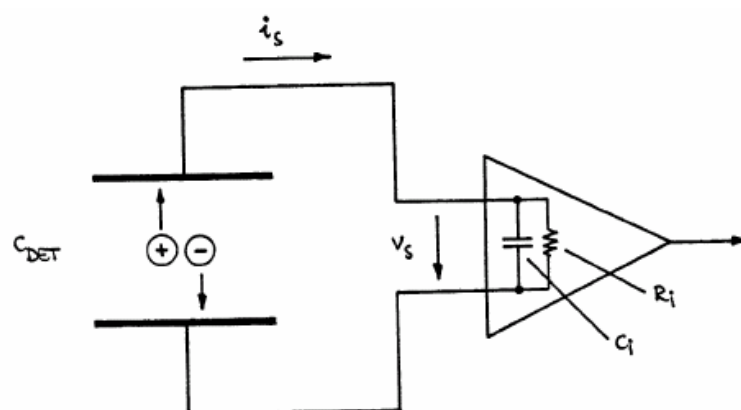


Figura A1.1. Esquema del circuito básico para la colección de cargas producidas en un detector de semiconductores cuando interactúa con una radiación x.

Una vez generado el pulso de carga, el mismo viaja a través del circuito y es colectado por el circuito externo. En dicho caso la cantidad de carga generada se vincula con el campo eléctrico externo aplicado mediante la ecuación:

$$V_s = \frac{Q_s}{C_{DET} + C_i} \quad (\text{Ec. A1.1})$$

Donde V_S es el voltaje aplicado entre los bornes del detector, Q_S es la carga generada durante el evento de interacción con la radiación, C_{DET} es la capacidad del detector y C_I es la capacidad del circuito externo (generalmente despreciable frente a la capacidad del detector). Para mayor claridad, el pulso de carga generado puede verse también como un pulso de intensidad de corriente en el tiempo como se muestra en la Figura A1.2 (donde la intensidad por supuesto es simplemente la integral temporal de la carga).

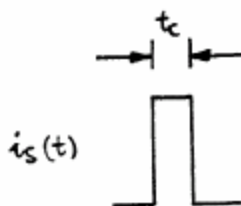


Figura A1.2. Pulso de intensidad de corriente generado por la interacción de una radiación con el detector.

Una vez generado el pulso de intensidad, la altura del mismo dependerá de la energía de la radiación incidente, es decir cuanto mayor sea la energía de la radiación X incidente mayor será la cantidad de carga generada por un evento de interacción y más alto por lo tanto el pulso de corriente generado. De esta forma si somos capaces de discriminar entre pulsos de diferente altura seremos capaces de discriminar entre eventos de interacción provenientes de radiaciones de diferente energía.

Al mismo tiempo, si consideramos que cada evento de interacción genera un pulso de corriente, es claro que la cantidad de pulsos generados es directamente proporcional a la intensidad de la radiación incidente. De esta forma, si el circuito externo es capaz de contar la cantidad de pulsos que le llegan, podremos determinar la actividad de la muestra radiactiva, y si en adición es capaz de discriminar la altura de los diferentes pulsos, podremos determinar independientemente la actividad correspondiente a emisiones de diferente energía, es decir tendremos la posibilidad de realizar espectrometría de dicha radiación.

En vista de lo anteriormente expuesto, son deseables dos propiedades fundamentales para un detector: primero una baja energía de ionización o más concretamente una baja energía para la generación de un par electrón-hueco y segundo la posibilidad de trabajar a altos campos eléctricos, que se traduce en un gran ancho de banda de energía prohibida (E_g) del material que lo forma. Ambos aspectos se discuten en el apéndice 2.

Bibliografía

186. "Radiation detection and measurement", G. Knoll, Jhon Willey & Sons Inc., 3rd Ed., NY U.S.A., 2000.

APÉNDICE 2

Propiedades fundamentales de un semiconductor como detector de radiación X y gamma

Una vez entendido el proceso básico de operación de un detector, es evidente que el proceso de detección de una radiación electromagnética consta de tres pasos fundamentales: la generación de los portadores de carga, el transporte de dichos portadores a través del material y su posterior colección. La generación de los portadores de carga está gobernada por dos propiedades físicas fundamentales del semiconductor como son la energía necesaria para crear un par electrón-hueco e-h (ϵ_i) y la energía de banda prohibida (E_g). El transporte de los portadores de carga está gobernado fundamentalmente por el tiempo de vida de dichos portadores (τ), su movilidad (μ) y de una propiedad íntimamente relacionada con las anteriores como la resistividad eléctrica del material (ρ). Finalmente la colección de la carga depende fundamentalmente de la interfase entre la superficie del semiconductor y el metal que se utilice como contacto eléctrico. A continuación resumiremos brevemente todas las propiedades explicadas anteriormente [1].

A2.1. La generación de los portadores de carga

A2.1.1. Energía necesaria para crear un par electrón hueco (ϵ_i)

Una baja energía de generación de un par electrón-hueco en primera instancia, implica un mayor rendimiento de generación de cargas, es decir se producen más cargas durante una única interacción y por lo tanto mejoramos la estadística de generación y de colección de cargas.

En segunda instancia, si bien aún no lo hemos definido, cabe destacar que esta propiedad influye también decisivamente en la resolución en energías de un detector,

es decir en la capacidad intrínseca que tiene para discriminar entre dos eventos de interacción correspondientes a emisiones de diferentes energías, pero próximas. Esto implica que el pulso generado por la interacción de una radiación en particular, sea lo más angosto posible y que por lo tanto el cociente del valor de ancho a mitad de altura del pico, sobre el valor de la energía sea mínimo. Es decir cuanto menor sea dicho cociente mayor es la resolución en energías de un sistema. Expresándolo matemáticamente tenemos que:

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \propto \frac{1}{\sqrt{E/\varepsilon_i}} \propto \sqrt{\varepsilon_i} \quad \text{Ec. A2.1}$$

Donde el cociente entre el ancho a mitad de altura del pico (ΔE) y la energía correspondiente (E), es proporcional al inverso de la raíz cuadrada de la cantidad de cargas generada (N). Evidentemente N es proporcional al cociente entre la energía de la radiación (E) y la energía necesaria para producir un par electrón-hueco (ε_i). Entonces resulta que para que la resolución en energías sea máxima, el cociente entre el ancho a mitad de altura de un pico y su energía correspondiente debe ser mínimo, que resulta directamente proporcional a la raíz de la energía necesaria para crear un par electrón-hueco. Por lo tanto cuanto menor sea ε_i mejor será el material semiconductor para aplicaciones en detección de radiación X.

Profundizando sobre el concepto de energía necesaria para crear un par electrón-hueco cabe destacar que este siempre es mayor que el ancho de energía prohibida. Durante la formación del par electrón-hueco se cumplen por supuesto tanto la conservación de la energía, como la del momento, teniendo en cuenta que parte de la energía de la radiación incidente se pierde durante la formación de fonones. Si clasificamos a los materiales según su cociente ε_i/E_g , encontramos que para la mayoría de los semiconductores dicho cociente es constante y que podemos entonces dividirlos entre dos grupos como puede apreciarse en la Figura A2.1.

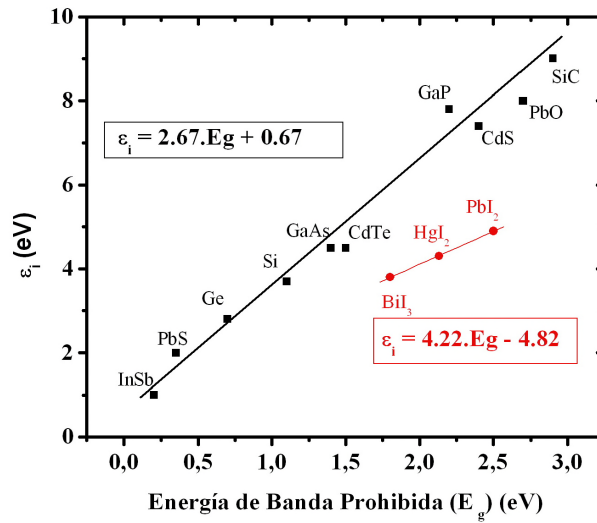


Figura A2.1. Energía necesaria para crear un par electrón-hueco (ϵ_i) en función de la energía de banda prohibida (E_g) para varios semiconductores [1].

El CdTe se encuentra en la tendencia general de los semiconductores más utilizados como detectores de radiación X, es decir el Si y el Ge.

A2.1.2. Energía de Banda Prohibida (E_g)

Para entender la importancia de la Energía de Banda Prohibida de un semiconductor, supongamos un semiconductor absolutamente puro (ideal), a la temperatura de 0 K. En ausencia de cualquier tipo de radiación, todos los electrones estarán en la banda de valencia, no habiendo huecos en la misma ni electrones en la banda de conducción. Fuera del cero absoluto por excitación térmica, pasarán electrones a la banda de conducción de forma que todos los electrones en la banda de conducción y todos los huecos en la banda de valencia estarán causados por dicha excitación. Ese semiconductor puro “ideal” se denominará intrínseco y el número de electrones en la banda de conducción será igual al de huecos en la banda de valencia.

En ausencia de campo eléctrico externo, los pares electrón-hueco (pares e-h) creados térmicamente se recombinan y se establece un equilibrio en el cual la concentración de pares e-h es proporcional a la velocidad de formación y depende de la temperatura. La concentración de electrones (y de huecos) (n_i o p_i respectivamente) que existe en equilibrio en un semiconductor intrínseco a una cierta temperatura viene dada por:

$$n_i = p_i = N(T)e^{(-\Delta E_g/2kT)} \quad \text{Ec. A2.2}$$

Con:

$n_i = p_i$: concentración de electrones y de huecos en un semiconductor intrínseco

T : temperatura absoluta

ΔE_g : energía de banda prohibida del semiconductor

k : constante de Boltzmann

$N(T)$: función de densidad de estados, con $N(T) = c.T^{3/2}$ donde c es una constante característica del material

De la ecuación anterior se deduce que, al incrementar la temperatura aumenta el número de electrones en la banda de conducción. Asimismo, para una misma temperatura en semiconductores de menor ancho de energía prohibida (por ejemplo Si, Ge) se generarán más portadores que en aquellos de mayor ancho de energía prohibida (por ejemplo CdTe, GaAs). Por tanto la energía de banda prohibida de un semiconductor determina, entre otras cosas, el número de portadores generados por excitación térmica.

En la práctica es imposible obtener semiconductores perfectamente intrínsecos, pues cualquiera sea el método de purificación siempre permanecen impurezas remanentes en el material y cualquiera sea el método de crecimiento de cristales siempre éstos tendrán algún defecto. Ya sea por las impurezas remanentes o porque intencionalmente se dopó el material, la presencia de impurezas o dopantes introducirá niveles de energía en la zona de energía prohibida del semiconductor puro, resultando así semiconductores de tipo n o p. Los semiconductores de tipo n presentan niveles donores (donores de electrones, por ejemplo por el agregado de P, As, Sb o Li a Si o de Ge y de Cl a CdTe) en que el electrón “sobrante” estará pobremente enlazado y tendrá un nivel de energía cercano a la banda de conducción. La energía necesaria para que este electrón pase a la banda de conducción es pequeña, por tanto su probabilidad de excitación térmica es grande, muchos de ellos pasarán a la banda de conducción y su concentración será grande respecto a la concentración de electrones en la banda de conducción de un semiconductor intrínseco. En la Figura A2.2 se muestra un diagrama simplificado de las bandas para un semiconductor, con un nivel de energía introducido por el dopado con un elemento donador.

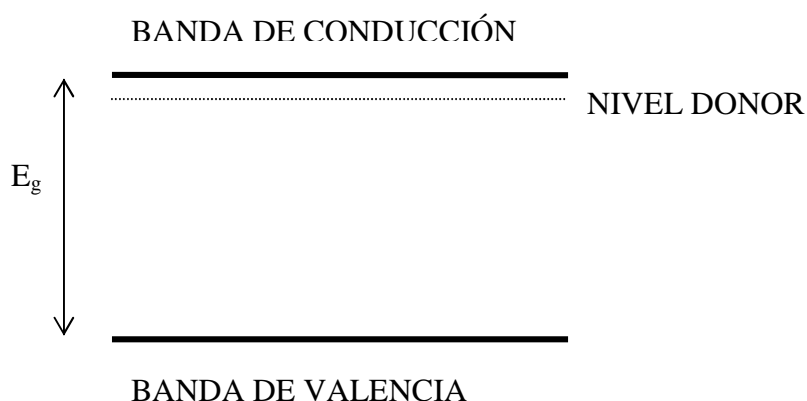


Figura A2.2. Esquema de la banda de energía prohibida de un semiconductor con un nivel donador.

Los semiconductores de tipo p presentan niveles aceptores (aceptores de electrones, por ejemplo por el agregado de B, Ga, In o Al a Si o Ge). En este caso los niveles aceptores quedan cerca del fondo de la zona de energía prohibida porque sus propiedades son muy similares a los de los sitios ocupados por electrones de valencia normales. En estos semiconductores extrínsecos el número de electrones en la banda de conducción es mayor que el número de huecos en la banda de valencia o viceversa. En la Figura A2.3 se muestra un diagrama simplificado de las bandas para un semiconductor, con un nivel de energía introducido por el dopado con un elemento aceptor.

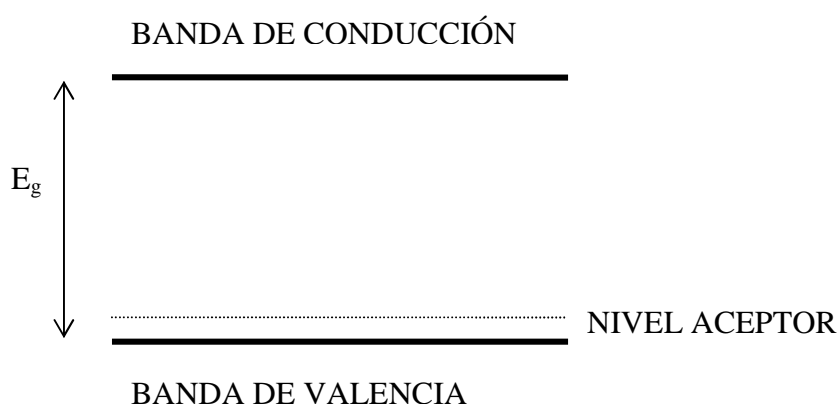


Figura A2.3. Esquema de la banda de energía prohibida de un semiconductor con un nivel aceptor.

A2.2. El transporte de la carga

A2.2.1. Tiempo de vida media de los portadores de carga (τ)

Luego de generados los pares e-h en el semiconductor, bajo la influencia de un campo eléctrico los portadores tenderán a migrar hacia el correspondiente electrodo de polaridad opuesta. Se define el tiempo de vida media (τ) como el tiempo medio que le lleva a un portador libre recombinarse con un electrón o hueco directamente o a través de centros de recombinación. Según cálculos teóricos, el tiempo de vida media de los portadores de carga antes de recombinarse en semiconductores perfectamente puros puede llegar a ser de un segundo, pero en la práctica se tienen tiempos de 1 μ s o menos, determinados completamente por el nivel de impurezas del material aún si éste es muy bajo.

Las impurezas profundas pueden actuar como trampas para los portadores de carga: si un electrón o un hueco es capturado, estará inmovilizado por un tiempo relativamente largo. Aunque los centros de atrape pueden liberar el portador de vuelta a la banda de donde provino, el tiempo que lleva este proceso es suficientemente largo para impedir que ese portador contribuya al pulso finalmente medido. Otros tipos de impurezas profundas pueden actuar como centros de recombinación: estas impurezas son capaces de capturar ambos tipos de portadores, causando su aniquilación. Un nivel de impurezas cercano al centro de la zona de energía prohibida puede, por ejemplo, primero capturar un electrón de conducción. Un leve tiempo después, un hueco proveniente de la banda de valencia puede también ser capturado. La impureza retorna así a su estado original y es capaz de causar otra recombinación. En la mayoría de los cristales, este tipo de recombinación es por lejos más común que la recombinación directa de electrones y huecos en la zona de energía prohibida.

Tanto los centros de atrape como los de recombinación contribuyen a la pérdida de portadores de carga y tienden a reducir su tiempo de vida media en el cristal.

Además de impurezas, defectos estructurales de la celda cristalina pueden también actuar como centros de atrape y pérdida de portadores. Estas imperfecciones incluyen defectos puntuales tales como vacantes o átomos intersticiales. También puede haber pérdida de portadores en defectos lineales o dislocaciones que pueden producir cristales estresados. Para que un semiconductor sea útil para detección de radiación, el 100% de los portadores creados por el pasaje de la radiación deberían ser colectados. Esta condición se cumplirá si el tiempo de colección de los portadores

es corto comparado con el tiempo de vida media. Tiempos de colección del orden de 10^{-7} o 10^{-8} s son ampliamente comunes, por tanto tiempos de vida media del orden de 10^{-5} s o más largos son habitualmente suficientes.

A2.2.2. La movilidad de los portadores de carga (μ)

Si se aplica un campo eléctrico a un material semiconductor, electrones y huecos tendrán una migración neta. Su movimiento será la combinación de una velocidad térmica al azar y una velocidad de arrastre neta en la dirección del campo eléctrico. Ambos, electrones y huecos, contribuyen a la conductividad. Los huecos se mueven de una posición a otra si un electrón deja un sitio de valencia normal para llenar un hueco ya existente. Esta vacante dejada por el electrón representa entonces la nueva posición del hueco.

A valores bajos y moderados del campo eléctrico la velocidad de arrastre es proporcional a él y se cumple:

$$v_e = \mu_e \cdot E \quad \text{Ec. A2.3}$$

$$v_h = \mu_h \cdot E \quad \text{Ec. A2.4}$$

Siendo: v_e y v_h las velocidades de arrastre de electrones y huecos en la dirección del campo eléctrico, E el campo eléctrico aplicado y μ_e y μ_h las movilidades de los electrones y huecos respectivamente.

Para campos eléctricos mayores, la velocidad de arrastre crece más lentamente con el campo y llega a una velocidad de saturación independiente de éste. Dado que estas velocidades de saturación son del orden de 10^7 cm/s, el tiempo requerido para el tránsito de las cargas en un detector de, por ejemplo 0.1 cm, será del orden de 10 ns, lo que determina que los detectores de semiconductores sean los de respuesta más rápida de todos los detectores de radiación.

En forma general, la movilidad de electrones y huecos depende de la temperatura y del campo eléctrico aplicado al detector. La dependencia de la movilidad con E se divide en tres intervalos: a bajo campo, la zona ohmica, en la que μ puede considerarse independiente del campo dentro de un 1%; luego la zona de portadores “tibios”, donde la dependencia viene descrita por:

$$\mu = \mu_\Omega (1 - \beta \cdot E^2) \quad \text{Ec. A2.5}$$

Donde μ_{Ω} es la movilidad en la zona óhmica y β un coeficiente independiente de E , dependiente del material. El tercer intervalo es la zona de portadores “calientes”, donde la dependencia es más complicada; para E muy alto resulta: $\mu \propto E^{-1}$

En cuanto a la variación de la movilidad con la temperatura se ha determinado experimentalmente que, para campos eléctricos moderados, cumple con la ecuación:

$$\mu(T) = c' \cdot T^{-a} \quad \text{Ec. A2.6}$$

Siendo c' una constante propia del material y $1.5 < a < 2.5$ según el material y el portador (electrones o huecos).

A2.2.3. El producto movilidad por tiempo de vida media ($\mu\tau$)

Si bien las magnitudes movilidad y tiempo de vida media son básicas, es frecuente estudiar las propiedades de transporte de los detectores de semiconductores en función del producto, movilidad del portador multiplicada por su tiempo de vida media, por ser éste representativo y relativamente sencillo de medir en función de la ley de Hecht o a partir de los transitorios de carga o voltaje a la salida del detector.

Como evidentemente cuanto mayor sea el tiempo de vida media de los portadores en un semiconductor, y cuanto mayor sea la movilidad de los mismos mejor será el transporte de cargas en el mismo, se deduce que es deseable que el producto ($\mu\tau$) sea lo más grande posible. Es de hacer notar que se cumple $\mu_e\tau_e > \mu_h\tau_h$ para todos los semiconductores, por lo que muchas veces se trabaja colectando solamente los electrones para una mayor eficiencia de colección de cargas. Como para los detectores de semiconductores los portadores más sensibles a la radiación incidente son los minoritarios, esto implica que generalmente se trabaje con materiales de conductividad tipo p.

A2.2.4. La resistividad eléctrica

Dado un trozo de semiconductor de resistividad ρ , espesor d y área de contacto A , al que se le aplica un voltaje V a lo largo de d , éste conducirá con una corriente dada por:

$$I = \frac{V \cdot A}{\rho \cdot d} \quad \text{Ec. A2.7}$$

Esta corriente tendrá dos componentes, una debida al flujo de electrones, I_e y otra debido al flujo de huecos, I_h y será:

$$I = I_e + I_h = A(n_i \cdot e \cdot v_e + p_i \cdot e \cdot v_h) = \frac{E \cdot A}{\rho} \quad \text{Ec. A2.8}$$

Siendo: n_i la densidad intrínseca de electrones (número de electrones/unidad de volumen), p_i la densidad intrínseca de huecos (número de huecos/unidad de volumen), e la carga del electrón y E el campo eléctrico aplicado ($E=V/d$).

Suponiendo $a = 2$ en la ecuación A2.6, la conductividad de un semiconductor intrínseco resulta ser:

$$\rho = \frac{e^{(\Delta E_g / 2kT)} \cdot T^{1/2}}{e \cdot c \cdot c'} \quad \text{Ec. A2.9}$$

Por lo tanto a mayor temperatura se tendrá menor resistividad para cualquier semiconductor. Asimismo, para una misma temperatura, a mayor ancho de energía prohibida, se tendrá mayor resistividad.

En la práctica la medida de la resistividad resulta una propiedad dependiente de ΔE_g y T , pero también de otros parámetros tales como la movilidad de electrones y huecos, las impurezas del material, etc. y es, entonces, una medida indirecta de la pureza del material.

A2.3. La colección de carga

Cuando una radiación es detectada por un detector de semiconductores, la movilidad y el tiempo de vida de los portadores en el material determinan la eficiencia de colección de carga mientras que, la movilidad de los portadores y el campo eléctrico determinan el tiempo de tránsito, que se define como el tiempo que le lleva a un portador atravesar el espesor entero del detector. La eficiencia de colección de carga se define según:

$$\eta(x) = Q_{\max} / Q_0 \quad \text{Ec. A2.10}$$

Siendo Q_{max} la carga total colectada y Q_0 la carga total generada por la interacción.

Para radiación gamma que penetra en el detector (x entre 0 y L), la eficiencia de colección de carga es cercana a 1 sólo cuando las longitudes medias de atrape de ambos tipos de portadores son mucho más largas que el espesor del detector. Para radiación X de poca penetración, la mayoría de los portadores son generados cerca del electrodo y sólo un tipo de portador atraviesa el detector. En este caso, el espesor del detector debe ser menor que la longitud media de arrastre del portador relevante para tener una eficiencia de colección de carga cercana a 1. En materiales como CdTe, los electrones tienen movilidades mucho mayores que los huecos, y aunque los tiempos de vida de los electrones son usualmente no muy diferente que los de los huecos, el electrodo de entrada se conecta siempre negativo, para que los electrones atraviesen el detector. De hecho, la eficiencia de colección de cargas está determinada por el producto ($\mu\tau$ y no por la movilidad o el tiempo de vida media del portador separadamente).

A2.3.1. Efectos de Superficie

Las superficies de los semiconductores son regiones complejas donde química y cristalografía son diferentes que en el interior del cristal. Los átomos dentro del cristal están ordenados en la red de forma que la fuerza neta sobre cada uno de ellos es nula. En la superficie, la ausencia de átomos vecinos lleva a que las posiciones de equilibrio sean diferentes y por tanto la distribución de electrones y niveles de energía asociados también es distinta. Cuando se corta o lamina un cristal, parte de los enlaces de la estructura se rompen en la superficie resultante, y se pierde un cierto número de electrones por cada átomo. Estos átomos atraen cargas negativas a la superficie y pasan a estados de energía en la zona prohibida. En la práctica, la superficie se contamina por ejemplo con la formación de óxidos, lo que reduce el número de átomos que atraen cargas a la superficie y se forma una capa del orden de Angstroms que impide la posterior degradación de la superficie, o sea el semiconductor se pasiva.

La recombinación superficial afecta la cantidad de carga separada y eventualmente colectada por el contacto. La recombinación también incluye cualquier proceso de atrape que mantenga las cargas por un tiempo más largo que el tiempo de colección de carga del sistema electrónico siguiente al detector. La velocidad de recombinación cerca de la superficie es generalmente muy diferente que dentro del cristal debido a la presencia de estados superficiales. Este efecto influencia mucho la

eficiencia del detector, pues esa alta recombinación resulta en una incompleta colección de cargas.

A2.3.2. Los contactos

Si se desea usar un semiconductor para detectar radiaciones ionizantes, debe buscarse la forma de coleccionar los portadores de carga creados por dichas radiaciones y asimismo de permitir el flujo de los portadores en el circuito más allá del detector.

Para ello se depositan contactos, en capas de espesores menores a los 100 Å sobre la superficie del semiconductor. Se han utilizado muchos materiales para el depósito de contactos, por ejemplo metales (Au, Pd, Ag, Cu), soluciones (AgCl_2 , AuCl_3), B, P, In, ITO (Indium Titanium Oxide), etc. Cuando el material del contacto entra en íntimo contacto con un semiconductor, el nivel de Fermi del contacto y el de semiconductor deben ser iguales en el equilibrio. Esto lleva a la curvatura de las bandas en el semiconductor, que determina las características del contacto. En el caso llamado “contacto de Schottky ideal” (para deposición de metales), se forma una región de carga espacial en la unión metal - semiconductor debida principalmente a la diferencia entre las funciones de trabajo del metal (Φ_m) y del semiconductor (Φ_s), definidas como la diferencia entre el nivel vacío de cada material y el nivel de Fermi. Dado que la función de trabajo Φ_s varía con la concentración de dopado o impurezas del semiconductor, la magnitud y dirección de la curvatura de las bandas cambia variando dicha concentración. En la figura A2.4 se muestra un esquema de bandas para la juntura entre un semiconductor tipo n y un metal con mayor función de trabajo.

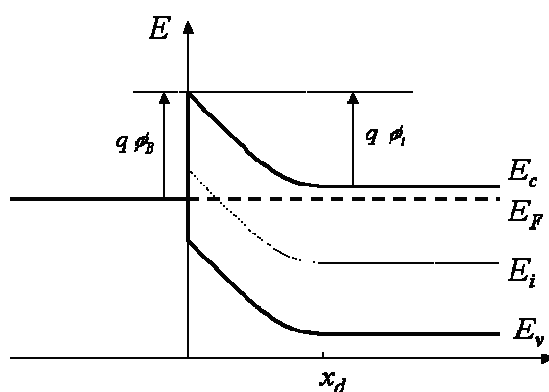


Figura A2.4. Diagrama de bandas para una unión Schottky entre un semiconductor tipo n y un metal con mayor función de trabajo.

Un contacto metal – semiconductor que tiene una resistencia despreciable se define como un contacto de inyección u óhmico. El cambio de voltaje a través de un contacto óhmico debería ser despreciable respecto al voltaje aplicado al detector, así no se disipa potencia en el contacto y se mantiene un equilibrio térmico aunque fluya una corriente por el detector. Como resultado, la densidad de portadores libres en el contacto óhmico no cambia debido al flujo de corriente. El contacto óhmico es entonces un electrodo no-rectificador a través del cual las cargas de cualquier signo pueden fluir libremente.

En los materiales de tipo n la formación de un contacto óhmico requiere $\Phi_m < \Phi_s$ y en los de tipo p se requiere $\Phi_m > \Phi_s$. Los semiconductores compuestos de ancha energía de banda prohibida tienen generalmente alta densidad de estados superficiales que inmovilizan el nivel de Fermi. También, dada su ancha zona de energía prohibida no existe habitualmente un metal con una función de trabajo suficientemente pequeña para crear una barrera. En cualquiera de los casos resulta difícil llegar a un contacto óhmico. Lo que se hace es dopar degeneradamente la superficie del semiconductor tal que la barrera de Schottky formada es suficientemente fina para permitir a los portadores pasar por efecto túnel directamente a través de la barrera, formando así un contacto óhmico de túnel.

Cualquiera sean el semiconductor y el contacto, la apropiada elección de los materiales, el método de su deposición y el tratamiento previo de la superficie del detector son muy importantes. El contacto debe ser químicamente y mecánicamente estable y no crear atrape o recombinación de cargas en la región cercana a la superficie, así como minimizar la corriente de fuga en los bordes.

Bibliografía

1. “Radiation detection and measurement”, G. Knoll, Jhon Willey & Sons Inc., 3rd Ed., NY U.S.A., 2000.

APÉNDICE 3

Propiedades físicas de los semiconductores más importantes utilizados como detectores de radiación X y gamma

En la Tabla A3.1 se presentan las propiedades físicas más relevantes de los semiconductores comúnmente utilizados como detectores de radiación X y gamma [1]. Las propiedades resumidas son las siguientes: **Z** – número atómico de los elementos constituyentes, **d** – densidad del material, **P.F.** – punto de fusión, **E_g** – energía de banda prohibida, **ε** – energía necesaria para formar un par electrón-hueco y **ρ_{int}** – máxima resistividad intrínseca del material.

Material	Z	d (g/cm³)	P.F. (°C)	E_g (eV) 300 K	ε(eV) 300 K	ρ_{int.} (Ω.cm) 300 K
Si	14	2.3	1410	1.11	3.61	2x10 ⁵
Ge	32	5.3	937	0.66	2.98 (77K)	47
GaAs	31/33	5.3	1238	1.43	4.2	10 ⁷
CdTe	48/52	6.1	1041	1.52	4.4	10 ¹⁰
Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te	48/30/52	6	1100	1.64	5.0	10 ¹¹
Hgl₂	80/53	6.4	256	2.13	4.3	10 ¹³
Pbl₂	82/53	6.2	408	2.55	4.9	10 ¹³

Tabla A3.1. Resumen de las propiedades físicas de los semiconductores más utilizados para detección de radiación X y γ.

Bibliografía

2. “Radiation detection and measurement”, G. Knoll, Jhon Willey & Sons Inc., 3rd Ed., NY U.S.A., 2000.

APÉNDICE 4

Fichas de Seguridad de las sustancias químicas utilizadas durante la Tesis

En este Apéndice se recogen las Fichas de Seguridad de todas las sustancias químicas utilizadas durante la tesis incluyendo dopantes, sustancias necesarias para el ataque químico de las superficies, solventes, etc [1]. Dado que la mayoría de las sustancias empleadas presenta una muy alta toxicidad, este Apéndice ha sido ampliamente utilizado durante la Tesis para el trabajo seguro con todas las sustancias, además de servir para poder disponer adecuadamente de los residuos generados a partir de ellos. En particular se puede observar como ejemplo la Ficha del CdTe (las demás no se presentan aquí pues el apéndice resultaría muy extenso). Toda la información necesaria para las demás sustancias se encuentra en la Ref. 1.

FICHA DE SEGURIDAD 3 – TELURURO DE CADMIO (CdTe)

hoja de datos de seguridad
según 91/155/CEE

página: 1/3

fecha de impresión 20.02.2006

refundido el 20.02.2006

1 Identificación de la sustancia o preparado y de la sociedad o empresa	
Datos del producto	
Nombre comercial:	Cadmium telluride
Número del artículo:	14364
Fabricante/distribuidor:	Alfa Aesar GmbH & Co KG Zeppelinstrasse 7 D-76185 Karlsruhe / Germany
Área de información:	Departamento de seguridad del producto
Información de emergencia	Gifnotruf Universität Mainz / Poison Information Center Mainz www.gifinfo.uni-mainz.de Telefon: +49(0)6131/19240
	E-mail: gcat@matthey.com www.alfa-chemcat.com
2 Composición/información sobre los componentes	
Caracterización química:	
Denominación N° CAS	Cadmium telluride (CAS# 1306-25-8), 100%
Número(s) de identificación	
Número EINECS:	215-149-9
Número de CE:	048-001-00-5
3 Identificación de peligros	
Descripción del riesgo:	Xn Nocivo N Peligroso para el medio ambiente
Indicaciones adicionales sobre los riesgos para personas y el medio ambiente:	R 20/21/22 Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel. R 50/53 Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.
4 Primeros auxilios	
En caso de inhalación del producto:	Suministrar aire fresco; eventualmente hacer respiración artificial, calor. Si los trastornos persisten, consultar al médico.
En caso de contacto con la piel:	Consultar inmediatamente al médico. Lavar en seguida con agua y jabón, enjuagando bien.
En caso de con los ojos:	Consultar inmediatamente al médico.
En caso de ingestión:	Enjuagar durante varios minutos los ojos entornados con agua corriente y consultar el médico. Consultar inmediatamente al médico.
5 Medidas de lucha contra incendios	
Sustancias extintoras adecuadas:	Combatir los incendios con medidas adaptados al ambiente circundante.
Peligro particular provocado por la sustancia, sus productos de combustión o gases derivados:	Durante un incendio pueden liberarse: Humo de óxido de metal venenoso.
Equipo especial de protección:	Llevar puesto aparato de protección de respiración independientemente del aire ambiental Llevar puesto traje de protección completa
6 Medidas en caso de vertido accidental	
Medidas de protección relativas a personas:	Llevar puesto equipo de protección. Mantener alejadas las personas sin protección. Asegurarse de que haya suficiente ventilación.
Medidas de protección para el medio ambiente:	No permitir la liberación de material al medio ambiente sin los correspondientes permisos gubernamentales.
Procedimiento de limpieza/recepción:	Desechar el material contaminado como vertido según ítem 13. Asegurar ventilación suficiente.
Avisos adicionales:	Las informaciones para una manipulación segura, véase capítulo 13. Ver capítulo 8 para mayor información sobre el equipo personal de protección. Para mayor información sobre cómo desechar el producto, ver capítulo 13.
7 Manipulación y almacenamiento	
Manejo: Instrucciones sobre la manipulación segura:	Mantener el depósito cerrado de forma estanca. Almacenar, en envases bien cerrados, en un ambiente seco y fresco. Asegurar suficiente ventilación/aspiración en el puesto de trabajo. Abrir y manejar el recipiente con cuidado. Evitar la formación de polvo. El producto no es inflamable.
Prevención de incendios y explosiones:	
Almacenaje: Exigencias con respecto al almacén y los recipientes:	No requiere medidas especiales.
Normas en caso de un almacenamiento conjunto:	No depositar junto con sustancias oxidantes ni ácidas.
Indicaciones adicionales sobre las condiciones de almacenamiento:	Mantener el recipiente cerrado herméticamente. Almacenarlo en envases bien cerrados en un lugar fresco y seco. Almacenar bajo llave o con acceso permitido solamente a profesionales o personal autorizado.
8 Controles de la exposición/protección personal	
Instrucciones adicionales sobre el acondicionamiento de instalaciones técnicas:	Campana extractora para humos químicos de funcionamiento correcto diseñada para productos químicos peligrosos y con una velocidad de extracción de al menos 100 pies por minuto.

(se continua en página 2)

hoja de datos de seguridad
según 91/155/CEE

página: 2/3

fecha de impresión 20.02.2006

refundido el 20.02.2006

Nombre comercial: Cadmium telluride

(se continua en página 1)

Componentes con valores límite admisibles que deben controlarse en el puesto de trabajo:

Tellurium and tellurium compounds (as Te)

	mg(Te)/m ³
ACGIH TLV	0.1
Austria MAK	0.1
Belgium TWA	0.1
Denmark TWA	0.1
Finland TWA	0.1; 0.3-STEL
France VME	0.1
Germany MAK	0.1
Korea TLV	0.1
Netherlands MAC-TGG	0.1
Norway TWA	0.1
Poland TWA	0.01; 0.03-STEL
Sweden NGV	0.1
Switzerland MAK-W	0.1; 0.5-KZG-W
United Kingdom TWA	0.1
USA PEL	0.1

Cadmium and compounds, as Cd

	mg/m ³
ACGIH TLV	0.01; Suspected human carcinogen
Austria	Carcinogen
Belgium TWA	0.05
Denmark TWA	0.01
Finland TWA	0.02; Carcinogen
France VME	0.05
Germany	Carcinogen
Ireland TWA	0.025; Carcinogen
Japan OEL	0.05; Group 1 carcinogen
Korea TLV	0.01; Suspected human carcinogen
Netherlands MAC-TGG	0.02; 0.1-MAC-K
Norway TWA	0.05
Poland TWA	0.02; 0.05-STEL (fume)
Poland TWA	0.04; 0.2-STEL (dust)
Russia	0.01; 0.05-STEL
Sweden NGV	0.05 (total dust)
Sweden TWA	0.01 (resp. dust)
Switzerland MAK-W	0.05; Carcinogen
United Kingdom TWA	0.025
USA PEL	0.005
Sin datos	

Instrucciones adicionales:

Equipo de protección personal

Medidas generales de protección e higiene

Son de respetar las medidas regulares de seguridad para el manejo de productos químicos.
Mantener alejado de alimentos, bebidas y forraje.
Quitarse inmediatamente ropa ensuciada o impregnada.
Lavarse las manos antes de las pausas y al final del trabajo.
Guardar la ropa protectora por separado.
Evitar el contacto con los ojos y con la piel.
Si las concentraciones son elevadas, llevar protección respiratoria.
Guantes impermeables.
Gafas de protección.
Ropa de trabajo protectora

Protección de respiración:

Protección de manos:

Protección de ojos:

Protección de cuerpo:

9 Propiedades físicas y químicas

Datos generales

Forma:	Piezas
Color:	Negro
Olor:	Inodoro

Modificación de estado

Punto de fusión /campo de fusión:	1041°C
Punto de ebullición /campo de ebullición:	Indeterminado
Temperatura de sublimación/ inicio de la sublimación:	Sin determinar

Punto de inflamación: No aplicable.

Temperatura fulminante: Sin determinar

Temperatura de descomposición: Sin determinar

Peligro de explosión: El producto no es explosivo.

Límites de explosión:

Inferior:	Sin determinar
Superior:	Sin determinar

Presión de vapor: Sin determinar

Densidad a 20°C: 8,20 g/cm³

Solubilidad en / mezclabilidad con Agua: Insoluble

10 Estabilidad y reactividad

Descomposición térmica / condiciones que deben evitarse:

No se descompone con almacenaje y manejo adecuado.

Materiales que deben evitarse:

Ácidos
Agentes oxidantes

Reacciones peligrosas

No se conocen reacciones peligrosas.

Productos peligrosos de descomposición:

Humo de óxido de metal venenoso

(se continua en página 3)

hoja de datos de seguridad
según 91/155/CEE

página: 3/3

fecha de impresión 20.02.2006

refundido el 20.02.2006

Nombre comercial: **Cadmium telluride**

(se continúa en página 2)

11 Información toxicológica	
Toxicidad aguda:	
Valores LD/LC50 (dosis letal / dosis letal = 50%) relevantes para la clasificación:	
Oral [LD] >15 gm/kg (mus)	
Efecto estimulante primario:	Irrita la piel y las mucosas.
En la piel:	Produce irritaciones.
En el ojo:	No se conoce ningún efecto sensibilizador.
Sensibilización:	Peligro de resorción por la piel.
Instrucciones adicionales toxicológicas:	Que nosotros sepamos no se conoce totalmente la toxicidad aguda y crónica de esta sustancia. EPA-B 1, probable carcinógeno humano, limitadas pruebas de carcinogénesis a partir de estudios epidemiológicos. IARC-1: carcinógeno para los humanos: pruebas suficientes de carcinogénesis. NTP-2: motivos razonables para considerar que es carcinógeno: pruebas limitadas a partir de estudios en humanos o pruebas suficientes a partir de estudios con animales de experimentación. Carcinógeno según definición de OSHA. ACGIH A2: sospechoso de ser carcinógeno humano: el agente es carcinógeno en animales experimentales a los niveles de dosis, por la(s) vía(s) de administración, el / los lugar(es), el / los tipo(s) histológico(s), o por el / los mecanismo(s) considerados relevantes para la exposición a la que están sujetos los trabajadores.
12 Información ecológica	
Efectos ecotóxicos:	Muy tóxico para peces.
Observación:	Nivel de riesgo para el agua 3 (autoclasiación): muy peligroso para el agua.
Instrucciones generales:	No dejar que se infiltre en aguas subterráneas, aguas superficiales o en alcantarillados, ni siquiera en pequeñas cantidades. Una cantidad ínfima vertida en el subsuelo ya representa un peligro para el agua potable. Vertido en aguas superficiales, también es tóxico para los peces y el plancton. No permitir que el material sea liberado al medio ambiente sin los permisos gubernamentales apropiados. muy tóxico para organismos acuáticos.
13 Consideraciones relativas a la eliminación	
Producto:	Consulte la normativa autonómica, local o nacional para una eliminación apropiada como desecho.
Recomendación:	Entregar a colectores de basura especial o llevar a un depósito de sustancias problemáticas. Debe ser sometido a un tratamiento especial conforme a las normativas oficiales.
Embalajes no purificados:	
Recomendación:	Eliminación conforme a las disposiciones administrativas.
14 Información relativa al transporte	
Transporte terrestre ADR/RID y GGVS/GGVE (nacional/internacional):	
Clase ADR/RID-GGVS/E	Ninguno
Transporte/datos adicionales:	
Clase IMDG/GGVMar:	Ninguno
Transporte aéreo ICAO-TI y IATA-DGR:	
Clase ICAO/IATA:	Ninguno
Transporte/datos adicionales:	No se considera un producto peligroso según las disposiciones mencionadas más arriba.
15 Información reglamentaria	
Distinción según las directrices de la CEE:	
Letra distintiva y denominación de peligro del producto:	Xn Nocivo N Peligroso para el medio ambiente
Frases-R:	20/21/22 Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel. 50/53 Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.
Frases-S:	60 Elimínense el producto y su recipiente como residuos peligrosos. 61 Evítese su liberación al medio ambiente. Recábense instrucciones específicas de la ficha de datos de seguridad.
Reglamento nacional:	
Indicaciones sobre las limitaciones de trabajo:	Tener en cuenta las limitaciones de empleo para los jóvenes. Uso restringido a personas técnicamente cualificadas.
Clase de peligro para el agua:	CPA 3 (autoclasiación): muy peligroso para el agua.
16 Otra información	
Los empresarios deben usar esta información sólo como complemento a otras informaciones que puedan reunir y deben enjuiciar de forma independiente la aptitud de esta información para asegurar un uso adecuado y proteger la salud y seguridad de sus empleados. Esta información se suministra sin ninguna garantía y cualquier uso del producto que no esté conforme con la hoja de datos de seguridad del material o en combinación con cualquier otros productos o procesos es responsabilidad del usuario.	
Persona de contacto:	Departamento de Salud, Seguridad y Medio Ambiente
Contacto:	Darrell R. Sanders

E

Bibliografía

1. <http://www.alfa-chemcat.com>, Alfa-Aesar Company.

APÉNDICE 5

Resumen de las emisiones más importantes de fotoluminiscencia para CdTe

A continuación se recogen las emisiones más importantes de fotoluminiscencia para el CdTe concernientes a esta Tesis, en el rango de energías comprendido entre 0.45 eV y 1.60 eV, con su correspondiente origen.

Energía (eV)	Origen	Observaciones	Ref.
1.5965	X	Excitón libre	[1,2]
1.59314	(D ⁰ -X), D ⁰ = F	Excitón ligado a F como donador	[1]
1.59309	(D ⁰ -X), D ⁰ = Ga	Excitón ligado a Ga como donador	[1]
1.59305	(D ⁰ -X), D ⁰ = Al	Excitón ligado a Al como donador	[1]
1.59302	(D ⁰ -X), D ⁰ = In	Excitón ligado a In como donador	[1]
1.59296	(D ⁰ -X), D ⁰ = Cl	Excitón ligado a Cl como donador	[1]
1.58956	(A ⁰ -X), A ⁰ = Cu	Excitón ligado a Cu como aceptor	[3,4, 5]
1.58923	(A ⁰ -X), A ⁰ = Li	Excitón ligado a Li como aceptor	[3]
1.58916	(A ⁰ -X), A ⁰ = Na	Excitón ligado a Na como aceptor	[3]
1.58848	(A ⁰ -X), A ⁰ = Ag	Excitón ligado a Ag como aceptor	[3,4, 6]
1.5892	(A ⁰ -X), A ⁰ = N	Excitón ligado a N como aceptor	[3]
1.58897	(A ⁰ -X), A ⁰ = P	Excitón ligado a P como aceptor	[3]
1.58970	(A ⁰ -X), A ⁰ = As	Excitón ligado a As como aceptor	[3]
1.5892	(A ⁰ -X), A ⁰ = V _{Cd}	Excitón ligado a V _{Cd} como aceptor	[7]

1.57606	$(A^0-X), A^0 = Au$	Excitón ligado a Au como aceptor	[8]
1.550	$(e-A^0), A^0 = N_{Te}$	Electrón ligado a N como aceptor	[3]
1.538	$(e-A^0), A^0 = P_{Te}$	Electrón ligado a P como aceptor	[3]
1.514	$(e-A^0), A^0 = As_{Te}$	Electrón ligado a As como aceptor	[3]
1.549	$(e-A^0), A^0 = Sb_{Te}$	Electrón ligado a Sb como aceptor	[9]
~1.475	Y	Banda relacionada con defectos	[10]
1.476	ZPL _F	Línea fonón cero de Banda A con F como donador	[11]
1.467	ZPL _{Cl}	Línea fonón cero de Banda A con Cl como donador	[11]
1.473	ZPL _{Br}	Línea fonón cero de Banda A con Br como donador	[11]
1.464	ZPL _I	Línea fonón cero de Banda A con I como donador	[11]
1.461	ZPL _{Ga}	Línea fonón cero de Banda A con Ga como donador	[11]
1.450	ZPL _{Cu}	Línea fonón cero de Banda A con Cu como donador	[11]
1.17	$V_{Te}-Te_i$	Banda 1.1 eV. Te_i en sitio tetraédrico	[12]
1.08	$V_{Te}-Te_i$	Banda 1.1 eV. Te_i en sitio octaédrico	[12]
0.82-0.90	$Ge^{+2/+3}, Sn^{+2/+3}$	Relacionado con centros profundos de impurezas	[13]

La nomenclatura utilizada en la Tabla es la siguiente:

X – excitón

D – Impureza donora

A – Impureza aceptora

ZPL – Zero Phonon Line, réplica fonón cero de la banda A

Además, en las Tablas 6.13 y 6.15 del Capítulo 6 se recogen algunas características de las emisiones descritas en la Tabla, como la energía de ionización, etc.

Bibliografía

1. J.M. Francou, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, Phys. Rev. B 41 (1990) 12035.
2. W. Joerger, M. Laasch, T. Kunz, M. Fiederle, J. Meinhardt, K.W. Benz, K. Scholz, W. Wendl, G. Müller-Vogt, Cryst. Res. Technol. 32 (1997) 1103.
3. E. Molva, K. Saminadayar, J.L. Pautrat, E. Ligeon, Sol. State Comm. 48 (1983) 955.
4. J.P. Chamonal, E. Molva, J.L. Pautrat, Solid State Commun. 43 (1982) 635.
5. D. Grecu, A.D. Compaan, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 361.
6. J. Hamann, A. Burchard, M. Deicher, T. Filz, V. Ostheimer, C. Schmitz, H. Wolf, Th. Wichert, Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 3029.
7. S.H. Song, J.F. Wang, M. Isshiki, J. Crystal Growth 257 (2003) 231.
8. "Narrow gap cadmium-based compounds", P. Capper, Emis datareviews series nº 10, Inspec Pub., 1st Ed., England, 1994, Cap. B3.4.
9. H. Kanie, K. Ogino, H. Kuwabara, H. Tatsuoka, phys. stat. sol. b 229 (2002) 145.
10. N. Armani, C. Ferrari, G. Salviati, F. Bissoli, M. Zha, A. Zappettini, L. Zanotti, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 13203.
11. W. Stadler, D.M. Hofmann, H.C. Alt, T. Muschik, B.K. Meyer, E. Weigel, G. Müller-Vogt, M. Salk, E. Rupp, K.W. Benz, Phys. Rev. B 51 (1995) 10619.
12. J. Krustok, V. Valdna, K. Hjelt, H. Collana, J. Appl. Phys. 80 (1996) 1757.
13. M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.P. Konrath, Cryst. Res. Technol. 38 (2003) 588.

APÉNDICE 6

Centros profundos en CdTe

En las siguientes Tablas se presentan los resultados más relevantes encontrados en la literatura, concernientes al estudio de centros profundos en CdTe. Las diferentes tablas corresponden a distintos artículos y en cada caso se comenta brevemente la metodología empleada.

Tabla A6.1 – Estudio de CdTe sin dopar y CdTe:Cl mediante catodoluminiscencia, photo induced transient spectroscopy (PICTS) y photo deep-level transient spectroscopy (P-DLTS) [1].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter	Origen
H	$E_V+0.76$	6×10^{-13}	Aceptor	Relacionado con V_{Cd}
E	$E_C-0.79$	4×10^{-14}	Donor	?

Tabla A6.2 – Estudio de CdTe:Al mediante fotocapacitancia y deep-level transient spectroscopy (DLTS) [2].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter	Origen
E7	$E_C-0.68$	8.2×10^{-16}	Donor	Complejo entre impureza y Cd_i
E8	$E_C-0.74$	2.9×10^{-14}	Donor	Complejo impureza y V_{Cd}^-
I	$E_V+0.48$	---	Aceptor	Relacionado a impureza
IV	$E_C-0.65$	1.6×10^{-18}	Donor	Relacionado a impureza

Tabla A6.3 - Estudio de CdTe sin dopar y CdTe:Cl mediante catodoluminiscencia, deep-level transient spectroscopy (DLTS), photo induced transient spectroscopy (PICTS) y photo deep-level transient spectroscopy (P-DLTS) [3].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter	Origen
A₀	$E_V+0.12$	2×10^{-16}	Aceptor	($V_{Cd}-Cl_{Te}$)
A	$E_V+0.14$	1×10^{-16}	Aceptor	Complejo V_{Cd} con Cu?
A₁	$E_V+0.15$	4×10^{-17}	Aceptor	Complejo impureza con V_{Te} ?
B	$E_V+0.20$	3×10^{-16}	Aceptor	Proceso de crecimiento
D	$E_V+0.32$	8×10^{-16}	Aceptor	Relacionado con V_{Cd}
E	$E_V+0.40$	1×10^{-14}	Aceptor	Relacionado con V_{Cd}
G	$E_C-0.64$	2×10^{-13}	Donor	Relacionado con Cd_i^{++} ?
H	$E_V+0.76$	6×10^{-13}	Aceptor	Relacionado con V_{Cd}
H1	$E_C-0.79$	4×10^{-14}	Donor	Relacionado con Cl
I	$E_C-1.10$	9×10^{-11}	Donor	V_{Te}^{+} ?

Tabla A6.4 - Estudio de CdTe:Cl mediante photo induced transient spectroscopy (PICTS) [4].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)
A₀	$E_V+0.12$	1×10^{-15}
A	$E_V+0.14$	3×10^{-16}
A₁	$E_V+0.16$	4×10^{-16}
X	$E_V+0.29$	3×10^{-15}
D	$E_V+0.41$	1×10^{-14}
Z	$E_V+0.47$	1×10^{-11}
Y	$E_C-0.63$	1×10^{-13}
H	$E_V+0.76$	1×10^{-13}

Tabla A6.5 - Estudio de CdTe sin dopar y CdTe:Cl mediante deep-level transient spectroscopy (DLTS), photo induced transient spectroscopy (PICTS) y photo deep-level transient spectroscopy (P-DLTS) [5].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter
A₀	$E_V+0.14$	2×10^{-16}	Aceptor
B	$E_V+0.20$	8×10^{-16}	Aceptor
D	$E_V+0.40$	2×10^{-12}	Aceptor
H	$E_V+0.75$	2×10^{-14}	Aceptor
H1	$E_C-0.79$	4×10^{-14}	Donor

Tabla A6.6 - Estudio de CdTe:Ge mediante fotoluminiscencia y photo induced transient spectroscopy (PICTS) [6].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter	Origen
P₁	$E_V+0.11$	1×10^{-18}	Aceptor	Centro A
P₂	$E_V+0.21$	1×10^{-15}	Aceptor	?
P₄	$E_V+0.35$	5×10^{-13}	Aceptor	Relacionado con Fe y Cu
P₅	$E_V+0.42$	3×10^{-16}	Aceptor	Relacionado con V_{Cd}^-
P₇	$E_C-0.75$	1×10^{-11}	Donor	Relacionado con Ge
P₈	$E_C-0.95$	6×10^{-8}	Donor	Relacionado con el Fe

Tabla A6.7 - Estudio de CdTe:In mediante fotoluminiscencia y photo induced transient spectroscopy (PICTS) [7].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter	Origen
P₁	$E_V+0.18$	5×10^{-12}	Aceptor	Centro A
P₂	$E_V+0.25$	3×10^{-16}	Aceptor	---
P₃	$E_V+0.3$	2×10^{-13}	Aceptor	Relacionado con V_{Cd} y $Fe^{+2/+3}$
P₅	$E_V+0.55$	3×10^{-13}	Aceptor	---
P₇	$E_C-0.82$	1×10^{-11}	Donor	Defecto nativo

Tabla A6.8 - Estudio de CdTe:Ge mediante fotoluminiscencia y photo induced transient spectroscopy (PICTS) [8].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter	Origen
P ₁	E _V +0.11	1x10 ⁻¹⁸	Aceptor	Centro A
P ₂	E _V +0.42	3x10 ⁻¹⁶	Aceptor	Relacionado con V _{Cd} ⁼
P ₇	E _C -0.75	1x10 ⁻¹¹	Donor	Relacionado con Ge
P ₈	0.9	6x10 ⁻⁸	?	Relacionado con Fe, V o Ti

Tabla A6.9 - Estudio de CdTe:Sn mediante fotoluminiscencia y photo induced transient spectroscopy (PICTS) [8].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter	Origen
P ₁	E _V +0.11	2x10 ⁻¹⁸	Aceptor	Centro A
P ₂	E _V +0.43	7x10 ⁻¹⁵	Aceptor	Relacionado con V _{Cd} ⁼
P ₇	E _C -0.83	7x10 ⁻¹²	Donor	Relacionado con Sn

Tabla A6.10 - Estudio de CdTe:Ge, CdTe:Ge y CdTe:Sn mediante fotoluminiscencia y photo induced transient spectroscopy (PICTS) [9].

CdTe:Ge

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ²)	Carácter	Origen
P ₁	E _V +0.11	1x10 ⁻¹⁸	Aceptor	Centro A
P ₂	E _V +0.21	1x10 ⁻¹⁵	Aceptor	Desconocido
P ₄	E _V +0.35	5x10 ⁻¹³	Aceptor	Relacionado con Fe
P ₅	E _V +0.42	3x10 ⁻¹⁶	Aceptor	Relacionado a V _{Cd} ⁼
P ₇	E _C -0.75	1x10 ⁻¹¹	Donor	Relacionado a Ge
P ₈	E _C -0.95	6x10 ⁻⁸	Donor	Relacionado con Fe

CdTe:Sn

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ⁻²)	Carácter	Origen
P ₁	E _V +0.11	2x10 ⁻¹⁸	Aceptor	Centro A
P ₂	E _V +0.21	2x10 ⁻¹⁴	Aceptor	Desconocido
P ₄	E _V +0.32	3x10 ⁻¹⁶	Aceptor	Relacionado con Fe
P ₅	E _V +0.43	7x10 ⁻¹⁵	Aceptor	Relacionado a V _{Cd} ⁼
P ₇	E _C -0.83	7x10 ⁻¹²	Donor	Relacionado a Sn

CdTe:Cl Bridgman

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ⁻²)	Carácter	Origen
P ₁	E _V +0.17	10 ⁻¹⁶	Aceptor	Centro A
P ₂	E _V +0.21	10 ⁻¹⁴	Aceptor	Desconocido
P ₃	E _V +0.28	10 ⁻¹⁴	Aceptor	---
P ₄	E _V +0.33	10 ⁻¹⁵	Aceptor	Relacionado con Fe
P ₅	E _V +0.43	10 ⁻¹⁴	Aceptor	Relacionado a V _{Cd} ⁼
P ₆	0.54	10 ⁻¹⁰	---	---
P ₇	E _C -0.77	10 ⁻⁹	Donor	Defecto intrínseco

CdTe:Cl THM

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ⁻²)	Carácter	Origen
P ₁	E _V +0.166	2x10 ⁻¹⁴	Aceptor	Centro A
P ₄	E _V +0.32	2x10 ⁻¹⁰	Aceptor	Relacionado con Fe
P ₅	E _V +0.44	5x10 ⁻¹⁰	Aceptor	Relacionado a V _{Cd} ⁼

Tabla A6.11 - Estudio de CdTe:Cl mediante photo induced transient spectroscopy (PICTS) [10].

Nivel	Energía (eV)	Observaciones
A_x	0.11	---
A₀	0.12	---
A	0.14	---
A₁	0.16	---
X	0.29	Deteriora resistividad
DX	0.41	Deteriora resistividad
Z	0.47-0.52	Degrada detectores
Y	0.67	---
W	0.70	---
H	0.77	---
H1	0.82	---
Y	1.0-1.1	---

Tabla A6.12 - Estudio de CdTe:Cl mediante photo induced transient spectroscopy (PICTS), thermoelectric effect spectroscopy (TEES) y thermally stimulated current (TSC) [11].

Nivel	Energía (eV)	σ (cm ⁻²)	Carácter	Origen
P1	E _V +0.14	1.2x10 ⁻¹⁶	Aceptor	Centro A (V _{Cd} -Cl _{Te})
P2	E _V +0.21	2.3x10 ⁻¹⁶	Aceptor	Te _{Cd} o relacionado a Fe
P3	E _V +0.32	3.5x10 ⁻¹⁶	Aceptor	Relacionado al Cu
P4	E _V +0.4	1.6x10 ⁻¹⁴	Aceptor	Relacionado V _{Cd} ⁻
P5	E _C -0.52	7x10 ⁻¹⁴	Donor	Cd _i ?
P6	E _V +0.6	8x10 ⁻¹⁴	Aceptor	V _{Cd} ?
P7	E _V +0.76	5x10 ⁻¹³	Aceptor	Complejo V _{Cd} e impureza
P9₀	E _C -0.86	2x10 ⁻¹²	Donor	Desconocido
P9₁	E _C -0.9	8.8x10 ⁻¹¹	Donor	Desconocido

Bibliografía

1. A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernández, J. Piqueras, Phys. Rev. B 56 (1997) 14897.
2. T. Takebe, J. Saraie, H. Matsunami, J. Appl. Phys. 53 (1982) 457.
3. A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, P. Fernández, J. Piqueras, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2121.
4. B. Fraboni, A. Cavallini, N. Auricchio, W. Dusi, M. Zanarini, P. Siffert, IEEE Trans. Nucl. Scie. 52 (2005) 3085.
5. A. Cavallini, B. Fraboni, W. Dusi, IEEE Trans. Nucl. Scie. 52 (2005) 1964.
6. M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, K.W. Benz, R.B. James, E. Cross, J. Crystal Growth 243 (2002) 77.
7. J. Franc, V. Babentsov, M. Fiederle, E. Belas, R. Grill, K.W. Benz, P. Höschl, IEEE Trans. Nucl. Scie. 51 (2004) 1176.
8. M. Fiederle, A. Fauler, J. Konrath, V. Babentsov, J. Franc, R.B. James, IEEE Trans. Nucl. Scie. 51 (2004) 1864.
9. M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.P. Konrath, Cryst. Res. Technol. 38 (2003) 588.
10. B. Fraboni, A. Cavallini, W. Dusi, IEEE Trans. Nucl. Scie. 51 (2004) 1209.
11. M. Ayoub, M. Hage-Ali, J. M. Koebel, A. Zumbiehl, F. Klotz, C. Rit, R. Regal, P. Fougères, P. Siffert, IEEE Trans. Nucl. Scie. 50 (2003) 229.